



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

División Académica de Ciencias Básicas



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES CATALÍTICOS A BASE  
DE Ni SOPORTADOS EN OXIDOS MIXTOS PARA LA PRODUCCIÓN DE  $\gamma$ -  
VALEROLACTONA A PARTIR DE ÁCIDO LEVULÍNICO: INFLUENCIA DE LAS  
CONDICIONES DEL PH DE SÍNTESIS Y DEL SOLVENTE”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**Doctor en Ciencias con  
Orientación en Materiales**

PRESENTA:

**M.C. Gerardo Enrique Córdova Pérez**

Director:

**Dr. José Gilberto Torres Torres (UJAT-DACB)**

Codirector:

**Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández (CNYN-UNAM)**

Cunduacán, Tabasco, México

Agosto 2022



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



DIRECCIÓN

01 de julio de 2022

**M.C. GERARDO ENRIQUE CÓRDOVA PÉREZ  
DOCTORADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN  
EN MATERIALES  
P R E S E N T E.**

Por medio de la presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES CATALÍTICOS A BASE DE Ni SOPORTADOS EN OXIDOS MIXTOS PARA LA PRODUCCIÓN DE  $\gamma$ -VALEROLACTONA A PARTIR DE ÁCIDO LEVULÍNICO: INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DEL PH DE SÍNTESIS Y DEL SOLVENTE"** en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado del Doctor en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**

**DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN  
DIRECTOR**

DR'GDP/M'NLBA

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.  
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

## CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES CATALÍTICOS A BASE DE Ni SOPORTADOS EN OXIDOS MIXTOS PARA LA PRODUCCIÓN DE  $\gamma$ -VALEROLACTONA A PARTIR DE ÁCIDO LEVULÍNICO: INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DEL PH DE SÍNTESIS Y DEL SOLVENTE”**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los cuatro días del mes de julio de 2022.

AUTORIZO



---

Gerardo Enrique Córdova Pérez

182A23003

## CRÉDITOS

El siguiente trabajo fue realizado con el auspicio de la beca nacional PNPC-CONACYT (número 730270) con una duración de 3 años; con el apoyo del proyecto CONACYT-CB-132648 y el Proyecto Cátedras CONACYT-2016 No. 1024 - "Estudio de Nanomateriales para Aplicaciones Energéticas".

Los trabajos de investigación se realizaron en las instalaciones y laboratorios del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco CICTAT de la División Académica de Ciencias Básicas de la UJAT y de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez.

Los análisis de las muestras por XPS se realizaron en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM en la Ciudad de Ensenada Baja California.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## DEDICATORIAS

### **A Dios:**

Por estar a mi lado día a día aun en los momentos más difíciles y darme la fuerza necesaria para siempre superar cada uno de ellos y por permitirme terminar una meta más en mi vida.

### **A mi abuelita:**

A la memoria de Dora Pérez de la Cruz por sus consejos a lo largo de toda mi vida y siempre impulsándome para superarme.

### **A mi suegro:**

A la memoria de José Luis León Velázquez que me dio las palabras y consejos adecuados durante esta etapa de mi vida, siendo parte importante en la culminación de esta etapa de mi vida.

### **A mi madre:**

María Jesús Córdova Pérez por ser una mujer tan valiente y fuerte, siempre dándome sus consejos, su cariño y amor, por sacrificar tantas cosas las cuales fueron fundamentales para hoy poder tener este gran logro en mi vida.

### **A mi esposa:**

Lizbeth Yanelli León Denis por ser una mujer tan paciente y cálida, por acompañarme todas las noches de desvelo y siempre las palabras necesarias cuando más lo necesitaba. Gracias por estar ahí siempre cuando te necesité por brindarme todo tu amor y consejos en los momentos difíciles.

### **A mis amigos:**

Al Dr. Jorge Cortez Elizalde, con quien compartía mis dudas e ideas, lo que nos llevaba a debatir por horas y por todo el apoyo en el laboratorio en aquellos momentos que fueron difíciles. A David Salazar, Fidelio Sánchez y Héctor Martínez por estar siempre ahí para sentir ese apoyo cuando se nos iban las fuerzas.

### **A mis asesores:**

Al Dr. José Gilberto Torres Torres por sus sabios consejos para la culminación de este proyecto, por darme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo.

Al Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández por el tiempo dedicado, por sus consejos que me ayudaron en mi formación profesional estaré siempre agradecido.

## AGRADECIMIENTOS

A la comisión revisora:

Dr. José Gilberto Torres Torres

Dra. Hermicenda Pérez Vidal

Dr. Adib Abiu Silahua Pavon

Dr. Adrián Cervantes Uribe

Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez

Dr. Ignacio Cuauhtémoc López

Dr. Jaime Espino Valencia

Por tomarse un espacio y parte de su valioso tiempo en mejorar este trabajo de tesis y compartirme sus conocimientos.

A la M.C Anabel González Díaz, técnico encargado del microscopio electrónico de barrido de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la División de Ingeniería y Arquitectura por apoyo en el uso.

Al Dr. David Salvador García Zaleta, profesor investigador de la universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez encargado del equipo de difracción de rayos X y espectrofotómetro UV por proporcionarnos el espacio y realizar los análisis correspondientes.

A la M.C. Nayi Cristel Castillo Gallegos Técnico del laboratorio del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco CICTAT por el apoyo en el uso del equipo de fisisorción de N<sub>2</sub>.

Al Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández investigador del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM por proporcionarlos los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X así como las sugerencias para la interpretación de los resultados.

Al Dr. Adrián Cervantes Uribe profesor investigador de la Universidad Juárez de la División académica de Ciencias básicas por su valioso tiempo en la sugerencias y consejos que me llevaron al desarrollo de ideas que fueron clave para este trabajo.

## Resumen

La  $\gamma$ -valerolactona se ha considerado una alternativa como biocombustible en la generación de productos químicos a base de carbono sin embargo, el uso de metales nobles ha sido un problema, debido a los altos costos de los catalizadores y difícil separación de los solventes corrosivos usados lo que genera un problema si desea realizar a escala industrial. En este trabajo se prepararon una serie de catalizadores de Ni para la producción de  $\gamma$ -valerolactona a partir de ácido levulinico utilizando metanol como disolvente a una temperatura de 175 °C utilizando 4 Mpa de  $H_2$ . Los soporte ( $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $WO_3$ ) se modificaron a pH 3 ( $CH_3COOH$ ), pH 9 ( $NH_4OH$ ) a diferente carga de  $WO_3$  (1%, 3% y 5%) mediante el método sol-gel. Utilizando el método impregnación en suspensión y recarga se depositó el Ni y Ru respectivamente. La actividad catalítica óptima se obtuvo con 5% de  $WO_3$  a pH 9, con un 80% de rendimiento hasta 24 h de reacción. La mayor actividad catalítica fue debida tamaño de partícula y a la cantidad de sitios ácidos Lewis generados por modificación del pH de síntesis y a la cantidad  $WO_3$  en el soporte. Los catalizadores se caracterizaron mediante diversas técnicas que incluyen XRD, Fisisorción de  $N_2$ , UV-Vis, SEM, TEM, XPS, TPR- $H_2$  y FTIR de Piridina. Basado en el estudio de acidez y relación de actividad, la dispersión de Ni debido a las sitios ácidos Lewis aportado por  $WO_3$  a un pH 9, generando nanopartículas menores a 10 nm de Ni podrían ser responsables de la alta actividad de esterificación de LA a levulinato de Metilo sienta más selectivo a la hidrogenación catalítica. Los productos y subproductos fueron corroborados mediante la técnica RMN  $H^1$ .

Índice	
Introducción .....	1
1 Antecedentes .....	4
1.1 Ácido levulínico .....	4
1.2 Esteres levulinatos .....	9
1.3 Producción de $\gamma$ -valerolactona (GVL).....	11
1.3.1 Producción de GVL usando Metales nobles .....	15
1.3.2 Producción de GVL usando Metales no nobles .....	17
1.4 Justificación .....	24
1.5 Hipótesis .....	25
1.6 Objetivos.....	26
1.6.1 Objetivo General.....	26
1.6.2 Objetivos específicos.....	26
2 Desarrollo experimental.....	31
2.1 Síntesis de los soportes $Al_2O_3-TiO_2-WO_3$ .....	31
2.1.1 Preparación de los catalizadores Monometálicos .....	33
2.1.2 Preparación de los catalizadores Bimetálicos .....	35
2.1.3 Técnicas de caracterización de los catalizadores sintetizados.....	37
2.1.4 TGA-DSC .....	37
2.1.5 Fisisorción de Nitrógeno .....	37
2.1.6 Difracción de Rayos X DRX.....	37
2.1.7 Espectroscopia Raman.....	37
2.1.8 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	38
2.1.9 Espectroscopia UV-Vis .....	38
2.1.10 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	38
2.1.11 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	38
2.1.12 Reducción a Temperatura programada de $H_2$ .....	39
2.1.13 Desorción a Temperatura Programada de $H_2$ .....	39
2.1.14 Espectroscopia Foto electrónica de rayos X (XPS).....	40
2.1.15 Espectroscopia infrarroja de piridina .....	40
3 Resultados y Discusiones.....	42
3.1.1 Resultados de los Soportes $Al_2O_3-TiO_2-WO_3$ .....	42
3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA-DSC) sin tratamiento térmico.....	42

3.1.3	Espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	44
3.1.4	Espectroscopia infrarroja (FT-IR) con tratamiento térmico a 500°C. .	47
3.1.5	Espectroscopia Raman.....	50
3.1.6	Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	55
3.1.7	Difracción de Rayos X (DRX) .....	61
3.1.8	Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa .....	64
3.1.9	Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	68
3.1.10	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X .....	72
4	Resultados y discusiones .....	82
4.1	Resultados y discusiones de los monometálicos Ni/ATW .....	82
4.1.1	Espectroscopia IR .....	82
4.1.2	Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	84
4.1.3	Espectroscopia Raman.....	89
4.1.4	Difracción de Rayos X (DRX) .....	92
4.1.5	Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa .....	97
4.1.6	Reducción a Temperatura programa de H <sub>2</sub> (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	101
4.1.7	Desorción a Temperatura programada (TPD).....	105
4.1.8	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	108
4.1.9	Microscopia electrónica de Transmisión (MET) .....	117
4.1.10	Espectroscopia fotoelectrónica (XPS).....	124
4.1.11	Espectroscopia Infrarroja de Piridina .....	140
5	Resultados y Discusiones de los catalizadores Bimetálico .....	149
5.1	Difracción de rayos X .....	149
5.2	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	151
6	Evaluación Catalítica .....	155
6.1	Producción de GVL a partir de ácido levulínico .....	155
6.1.1	Cuantificación de GVL por cromatografía de gases.....	156
6.1.2	Análisis de crudo de reacción de GVL por Espectroscopia de resonancia magnética nuclear RMN de protón H <sup>1</sup> .....	158
7	Producción de $\gamma$ -Valerolactona a partir de Ácido levulínico.....	160
7.1	Producción de GVL de los catalizadores Ni/ATW A .....	161
7.1.1	Evaluación catalítica del soporte ATW1 A .....	161
7.1.2	Evaluación catalítica del monometálico Ni/ATW1 A.....	169

7.1.3	Evaluación catalítica del monometálico Ni/ATW3 A.....	177
7.1.4	Evaluación catalítica del monometálico Ni/ATW5 A.....	183
7.1.5	Efecto del $WO_3$ en los catalizadores Ni/ATW1 A, Ni/ATW3 A y Ni/ATW5 A en la producción de GVL a partir de ácido levulínico.....	195
7.1.6	Efecto de sitios ácidos de Lewis, tamaño de partícula y sitios metálicos de los catalizadores Ni/ATW1 A, Ni/ATW3 A y Ni/ATW5 A en la producción de GVL a partir de LA.....	199
7.2	Producción de GVL de los catalizadores Ni/ATW B.....	203
7.2.1	Evaluación catalítica del catalizador Ni/ATW1 B.....	203
7.2.2	Evaluación catalítica del catalizador Ni/ATW3 B.....	207
7.2.3	Evaluación catalítica del catalizador Ni/ATW5 B.....	210
7.2.4	Efecto del $WO_3$ en los catalizadores Ni/ATW1 B, Ni/ATW3 B y Ni/ATW5 B en la producción de GVL a partir de ácido levulínico.....	214
7.2.5	Efecto de sitios ácidos de Lewis y tamaño de partícula de los catalizadores Ni/ATW1 B, Ni/ATW3 B y Ni/ATW5 B en la producción de GVL a partir de LA.....	216
7.2.6	Evaluación catalítica de los catalizadores Bimetálicos NiRu/ATW1 A y NiRu/ATW5 B.....	219
8	Conclusiones.....	225
8.1	Soportes.....	225
8.2	Monometálico.....	226
8.3	Bimetálicos.....	229
8.4	Actividad catalítica.....	229
9	Referencias.....	232
10	Anexo.....	257
A.1	Síntesis del óxido simple $TiO_2$ .....	257
A.2	Síntesis del óxido simple $Al_2O_3$ .....	259
A.3	Cálculo de Tungsteno.....	261
A.4	Cálculo de Níquel.....	262
A.5	Cálculo de Ru.....	263
A.6	curva de calibración de GVL en Metanol.....	264
A.7	curva de calibración de LA en Metanol.....	265
A.8	Artículo generado en este Proyecto de investigación.....	266

## INDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Transformación de azúcares C5 y C6 en ácido levulínico .....	4
<b>Esquema 2.</b> Productos derivados del LA.....	6
<b>Esquema 3.</b> Características de reacción de los procesos catalíticos bifuncionales de LA a GVL. ....	13
<b>Esquema 4.</b> Vías de reacción para la conversión de GVL en combustibles, aditivos para combustibles y productos químicos.....	14
<b>Esquema 5.</b> Diferentes rutas de reacción de GVL.....	23

## INDICE DE FIGURA

<b>Figura 1.</b> Preparación del soporte ATW por el método Sol-Gel. ....	32
<b>Figura 2.</b> Esquema de método de la recarga.....	34
<b>Figura 3.</b> Esquema de método de la recarga.....	36
<b>Figura 4.</b> TGA-DSC a) ATW1 A y b) ATW1 B.....	43
<b>Figura 5.</b> FT-IR de los soportes a) ATWA y b) ATWB.....	44
<b>Figura 6.</b> FT-IR de los soportes a) ATWA y ATWB.....	47
<b>Figura 7.</b> Esquema de grupos hidroxilos en relación al pH (M= Al, Ti o W) .....	49
<b>Figura 8.</b> Espectros Raman de TiO <sub>2</sub> (Ti-A, TiB), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al-A, Al-B) y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (AT A, AT B). ....	51
<b>Figura 9.</b> Espectro Raman de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> a) ATW A y b) ATW B.....	52
<b>Figura 10.</b> Especies de Tungsteno .....	54
<b>Figura 11.</b> Modelo esquemático de las posibles especies presente en las diferentes formulaciones Al-Ti (x) .....	54
<b>Figura 12.</b> Isotermas de Adsorción-Desorción de N <sub>2</sub> de los soportes a) ATW A y b) ATW B .....	56
<b>Figura 13.</b> Distribución de tamaño de poros de los soportes a) ATW A y b) ATW B. ....	59
<b>Figura 14.</b> Diagramas de distribución de las especies de hidróxido W en función de la concentración de tungsteno .....	60
<b>Figura 15.</b> Difractogramas de DRX para los soportes a) ATW A y b) ATW B. ....	62
<b>Figura 16.</b> Espectroscopia Uv-vis de los soportes a) ATW A y b) ATW B.....	64
<b>Figura 17.</b> Estructuras electrónicas de óxidos de tungsteno soportados por óxido (E <sub>g</sub> = banda prohibida de energía eV) .....	66
<b>Figura 18.</b> Representación esquemática de las celdas unitarias ortorrómbicas correspondientes a cristales de Al <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	67
<b>Figura 19.</b> Microscopia electrónica de barrido MEB a) ATW5 A y b) ATW5 B .....	69
<b>Figura 20.</b> Análisis elemental del óxido mixto ATW5 A a 100 $\mu$ m. ....	71

<b>Figura 21.</b> Análisis elemental del óxido mixto ATW5 B a 100 $\mu\text{m}$ .	71
<b>Figura 22.</b> Espectro XPS de Al2p a) ATW5A y b) ATW5B.	72
<b>Figura 23.</b> Espectro XPS de Ti2p a) ATW5A y b) ATW5B.	75
<b>Figura 24.</b> Espectro XPS de Ti2p a) ATW5A y b) ATW5B.	77
<b>Figura 25.</b> Espectro XPS de Ti2p a) ATW5A y b) ATW5B.	79
<b>Figura 26.</b> Espectros FT-IR de los monometálicos a) Ni/ATW A y b) Ni/ATW B.	82
<b>Figura 27.</b> Esquema de formación de $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .	83
<b>Figura 28.</b> Esquema de grupos hidroxilos en relación al pH (M= Al, Ti, W, o Ni).	84
<b>Figura 29.</b> Isotherma Adsorción-Desorción de los monometálicos a) Ni/ATW A y b) Ni/ATW B.	85
<b>Figura 30.</b> Distribución de tamaño de poro de los monometálicos a) Ni/ATW A y b) Ni/ATW B.	88
<b>Figura 31.</b> Espectroscopia Raman a) Ni/ATW A y Ni/ATW B.	89
<b>Figura 32.</b> Difractogramas de a) Ni/ATW B y b) Ni/ATW A.	92
<b>Figura 33.</b> Espectroscopia de los monometálicos a) Ni/ATW A y b) Ni/ATW B.	97
<b>Figura 34.</b> Adsorción de $\text{H}_2$ en Ni y desbordamiento de átomos de H al $\text{TiO}_2$ soporte, produciendo protones y cationes $\text{Ti}^{3+}$ .	99
<b>Figura 35.</b> Esquema que ilustra cómo la distorsión reticular contribuye a la introducción de vacantes de oxígeno.	100
<b>Figura 36.</b> RTP de $\text{H}_2$ de Ni/ATW1 A.	101
<b>Figura 37.</b> TPR de $\text{H}_2$ de Ni/ATW5 A.	104
<b>Figura 38.</b> Perfil TPD de $\text{H}_2$ de los catalizadores monometálicos de Ni.	106
<b>Figura 39.</b> Microscopia electrónica de barrido 5 $\mu\text{m}$ a) Ni/ATW1 A y b) Ni/ATW5 B.	108
<b>Figura 40.</b> Análisis elemental de Ni/ATW1 A 0.2 mm.	110
<b>Figura 41.</b> Análisis elemental del Ni/ATW5 B a 0.2 mm.	112
<b>Figura 42.</b> Micrografía EDX Ni/ATW1 A.	113
<b>Figura 43.</b> Micrografía EDX Ni/ATW5 B.	113
<b>Figura 44.</b> Microscopia de Ni15/ATW5 B a) 50 $\mu\text{m}$ , b) 10 $\mu\text{m}$ y c) 5 $\mu\text{m}$ .	114
<b>Figura 45.</b> Modelos para los catalizadores soportados Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ reducidos a diferentes temperaturas a) 10% Ni y b) 20%.	115
<b>Figura 46.</b> Análisis elemental del Ni15/ATW5 B a 100 $\mu\text{m}$ a) O, b) Al, c) Ti, d) Ni y e) W.	116
<b>Figura 47.</b> Imagen MET Ni/ATW1 A.	117
<b>Figura 48.</b> Imagen MET Ni/ATW5 A.	118
<b>Figura 49.</b> Imagen MET Ni/ATW1 B.	120
<b>Figura 50.</b> Imagen MET Ni/ATW5 B.	121
<b>Figura 51.</b> Imagen MET Ni/ATW5 B.	123
<b>Figura 52.</b> Espectro XPS de $\text{Ni}2p_{3/2}$ a) Ni/ATW1A, b) Ni/ATW3A y c) Ni/ATW5 A.	124
<b>Figura 53.</b> Espectro XPS de Al2p a) Ni/ATW1A, b) Ni/ATW3A y c) Ni/ATW5A.	129

<b>Figura 54.</b> Espectro XPS de Ti2p a) Ni/ATW1A, b) Ni/ATW3A y c) Ni/ATW5A .	132
<b>Figura 55</b> Espectro XPS de Wf4-Ti3p a) Ni/ATW1A, b) Ni/ATW3A y c) Ni/ATW5A.....	134
<b>Figura 56.</b> Espectro XPS de O1s a) Ni/ATW1A, b) Ni/ATW3A y c) Ni/ATW5A .	137
<b>Figura 57.</b> Espectros FTIR de Piridina de los catalizadores monometálicos a 200° C a) Ni/ATW A y b) Ni/ATW B sintetizados por el método de suspensión. ....	140
<b>Figura 58.</b> Modelo de Tanabe .....	142
<b>Figura 59.</b> Espectro FT-IR de piridina a diferentes temperaturas a) Ni/ATW1 A, b) Ni/ATW3 A y c) Ni/ATW5 A. Lpy: sitios Lewis .....	145
<b>Figura 60.</b> Espectro FT-IR de piridina a diferentes temperaturas a) Ni/ATW1 B, b) Ni/ATW3 B y c) Ni/ATW5 B. Lpy: sitios Lewis .....	146
<b>Figura 61.</b> Difractogramas de los catalizadores RuNi/ATW1 A y RuNi/ATW5 B.	149
<b>Figura 62.</b> Micrografías MEB a 5 um a) RuNi/ATW1 A y b) RuNi/ATW5 B. ....	152
<b>Figura 63.</b> Análisis elemental de RuNi/ATW1 A a 100 $\mu$ m. ....	153
<b>Figura 64.</b> Análisis elemental de RuNi/ATW5 B a 100 $\mu$ m. ....	154
<b>Figura 65.</b> Sistema de reacción para la producción de GVL. ....	155
<b>Figura 66.</b> Cromatograma de ácido levulínico, $\alpha$ -angelica lactona y $\gamma$ -valerolactona. ....	157
<b>Figura 67.</b> Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador ATW1 A. ....	161
<b>Figura 68</b> RMN de H <sup>1</sup> del crudo de reacción de ácido levulínico a $\gamma$ -Valerolactona utilizando ATW1A en 4 h de reacción. ....	165
<b>Figura 69.</b> RMN de H <sup>1</sup> del crudo de reacción de ácido levulínico a $\gamma$ -Valerolactona utilizando ATW1A en 2 h de reacción. ....	166
<b>Figura 70.</b> Mecanismo de reacción de sitios Lewis y brönsted en la esterificación del ácido levulínico.....	167
<b>Figura 71.</b> Cromatograma del soporte ATW1 A.....	168
<b>Figura 72.</b> Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW1 A ...	169
<b>Figura 73.</b> Cromatograma del catalizador Ni/ATW1 A a 24 h de reacción. ....	171
<b>Figura 74</b> Espectro RMN H <sup>1</sup> (CDCl <sub>3</sub> ) del catalizador Ni/ATW1 A en la conversión Ácido Levulínico a Valerolactona en 24 horas de reacción. ....	174
<b>Figura 75.</b> Rutas de formación de $\gamma$ -Valerolactona a partir de ácido levulínico..	175
<b>Figura 76.</b> Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW3 A ...	177
<b>Figura 77.</b> Productos generados por la apertura de GVL .....	179
<b>Figura 78.</b> Cromatograma del catalizador Ni/ATW3 A a 24 h de reacción. ....	180
<b>Figura 79.</b> Productos de la hidrogenación del ácido levulínico a GVL. ....	181
<b>Figura 80.</b> Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW5 A ...	183
<b>Figura 81.</b> Cromatograma del catalizador Ni/ATW3 A a 24 h de reacción. ....	186
<b>Figura 82.</b> Cromatograma de descarboxilación de Ácido levulínico.....	186
<b>Figura 83.</b> Cromatograma de la descarboxilación de ácido levulínico y GVL.....	187
<b>Figura 84.</b> Espectro RMN H <sup>1</sup> (CDCl <sub>3</sub> ) del catalizador Ni/ATW5 A en la conversión Ácido Levulínico a Valerolactona en 24 horas de reacción. ....	189

<b>Figura 85.</b> Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW5 A usando Ar.....	190
<b>Figura 86.</b> Cromatograma del catalizador Ni/ATW5 A a 3 h de reacción. ....	192
<b>Figura 87.</b> Descomposición y descarboxilación del ácido levulínico y metil levulinato .....	192
<b>Figura 88.</b> Espectro RMN H <sup>1</sup> (CDCl <sub>3</sub> ) del catalizador Ni/ATW5 A en la conversión Ácido Levulínico a Valerolactona en 24 horas de reacción. ....	194
<b>Figura 89.</b> Efecto del porcentaje de WO <sub>3</sub> de los catalizadores Ni/ATW A a diferentes tiempos de reacción. ....	195
<b>Figura 90.</b> Mecanismo de reacción de $\alpha/\beta$ angelica lactona en sitios Lewis y brönsted.....	196
<b>Figura 91.</b> Efecto del porcentaje de WO <sub>3</sub> a 24 h de reacción de los catalizadores Ni/ATW A.....	198
<b>Figura 92.</b> Efecto de sitios Lewis en los catalizadores Ni/ATW A en la producción de GVL.....	199
<b>Figura 93.</b> Efecto del porcentaje de Ni metálico de los catalizadores Ni/ATW A en la producción de GVL.....	200
<b>Figura 94.</b> Efecto del tamaño de partícula en la producción del catalizador Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 A en la producción de GVL a 24 h. ....	201
<b>Figura 95.</b> Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW1 B. ...	203
<b>Figura 96.</b> Cromatograma del catalizador Ni/ATW1 A a 24 h de reacción. ....	205
<b>Figura 97.</b> Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW3 B. ...	207
<b>Figura 98.</b> Cromatograma del catalizador Ni/ATW3 B, a 24 h de reacción. ....	209
<b>Figura 99.</b> Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW5 B. ...	210
<b>Figura 100.</b> Cromatograma del catalizador Ni/ATW5 B, a 24 h de reacción. ....	213
<b>Figura 101.</b> Efecto del porcentaje de WO <sub>3</sub> de los catalizadores Ni/ATW B, en diferentes tiempos de reacción. ....	214
<b>Figura 102.</b> Efecto de sitios Lewis en los catalizadores Ni/ATW A en la producción de GVL.....	216
<b>Figura 103.</b> Efecto del tamaño de partícula en la producción del catalizador Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 A en la producción de GVL a 24 h. ....	217
<b>Figura 104.</b> Evaluación catalítica de los catalizadores Ni/ATW1 A y RuNi/ATW1 A en la hidrogenación de ácido levulínico a GVL.....	219
<b>Figura 105.</b> Cromatograma del catalizador Ni/ATW1 A y RuNi/ATW1 A, a 24 h de reacción. ....	221
<b>Figura 106.</b> Evaluación catalítica de los catalizadores Ni/ATW5 B y RuNi/ATW5 B en la hidrogenación de ácido levulínico a GVL.....	222
<b>Figura 107.</b> Cromatograma del catalizador Ni/ATW1 A y RuNi/ATW1 A, a 24 h de reacción. ....	223

## INDICE DE TABLA

<b>Tabla 1.</b> Principales propiedades físicas de LA.....	6
<b>Tabla 2.</b> Principales propiedades físicas de GVL.....	11
<b>Tabla 3.</b> Soportes sintetizados y nombre claves.....	31
<b>Tabla 4.</b> Nombres claves de Monometálicos de Ni .....	33
<b>Tabla 5.</b> Nombres claves de Bimetálicos de Ni.....	35
<b>Tabla 6.</b> Propiedades texturales y área superficial de los soportes ATW A.....	57
<b>Tabla 7.</b> Propiedades texturales y área superficial de los soportes ATW B.....	58
<b>Tabla 8.</b> Análisis Elemental EDS de los catalizadores monometálicos ATW5 A y ATW5 B .....	69
<b>Tabla 9.</b> Propiedades texturales de los monometálicos Ni/ATW A.....	86
<b>Tabla 10.</b> Propiedades texturales de los monometálicos Ni/ATW B.....	87
<b>Tabla 11.</b> Tamaño de cristalito Ni metálico del catalizador Ni/ATW A calculado por la ecuación de Scherrer. ....	94
<b>Tabla 12.</b> Tamaño de cristalito Ni metálico del catalizador Ni/ATW B calculado por la ecuación de Scherrer .....	95
<b>Tabla 13.</b> Dispersión metálica utilizando la técnica TPD de H <sub>2</sub> de los catalizadores monometálico Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B.....	107
<b>Tabla 14.</b> Análisis Elemental EDS de los catalizadores monometálicos Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B .....	109
<b>Tabla 15.</b> Diámetro promedio de los catalizadores Ni/ATW A.....	120
<b>Tabla 16.</b> Diámetro promedio de los catalizadores Ni/ATW B.....	123
<b>Tabla 17.</b> Picos XPS de los monometálicos de Ni <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> .....	126
<b>Tabla 18.</b> Sitios ácidos del monometálico Ni/ATW A y Ni/ATW B. ....	144
<b>Tabla 19.</b> Sitios ácidos de Lewis totales a diferente temperaturas de los catalizadores Ni/ATW A y Ni/ATW B. ....	144
<b>Tabla 20.</b> Tamaño de cristalito Ni metálico Ni/ATW ácido calculado por la ecuación de Scherrer .....	150
<b>Tabla 21.</b> Análisis Elemental EDS de los catalizadores monometálicos Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B. ....	152
<b>Tabla 22.</b> Tiempo de retención de los compuestos.....	157
<b>Tabla 23.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del soporte ATW1 A .....	162
<b>Tabla 24.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW1 A .....	170
<b>Tabla 25.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW3 A.....	178
<b>Tabla 26.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW5 A. ....	184

<b>Tabla 27.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW3 A .....	191
<b>Tabla 28.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW A. ....	197
<b>Tabla 29.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW1 B. ....	204
<b>Tabla 30.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW3 B. ....	208
<b>Tabla 31.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW5 B. ....	212
<b>Tabla 32.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW A. ....	215
<b>Tabla 33.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW1 A y Bimetálico RuNi/ATW1 A. ....	220
<b>Tabla 34.</b> Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador Ni/ATW5 B y RuNi/ATW5 B a 24 h de reacción. ....	222

México. Universidad Autónoma de Tabasco.

## Introducción

A principios del XXI, uno de los desafíos que enfrenta la humanidad, es la producción de energía como consecuencia de la creciente demanda mundial por el aumento de la población. El agotamiento del petróleo una de las fuentes principales de energía y el impacto de CO<sub>2</sub> que es uno de los gases de efecto invernadero que provocan el cambio climático son algunas de las causas que hacen que el desarrollo de fuentes renovables de energía que sean amigables con el medio ambiente sea uno de los desafíos más importantes que enfrenta el mundo moderno. Todo ello ha traído consigo el desarrollo de nuevas fuentes de energía sustentable y que protejan al medio ambiente como es el aprovechamiento de la biomasa para tal fin <sup>[1]</sup>. La biomasa lignocelulosica, es una materia prima prometedora para la generación de productos químicos de alto valor agregado y biocombustibles, debido a que es abundante y renovable y como normalmente son desechos que no son utilizados, no forma parte de ninguna cadena alimentaria <sup>[2]</sup>. El ácido levulínico (LA), es una molécula plataforma prometedora de acuerdo al departamento de Energía de EE.UU<sup>[3, 4]</sup>. Debido a sus dos grupos funcionales (cetona y ácido carboxílico) puede transformarse en diversos productos químicos de alto valor agregado como la  $\gamma$ -valerolactona (GVL), el 1,4-pentanodiol (1,4 PDO), el ácido succínico, el 3- ácido hidroxipropanoico y el 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF) <sup>[5]</sup>. Estos productos son de alto valor agrado como se mencionó y tienen diversas aplicaciones químicas muy importantes tales como:

- Ácido succínico conduce a la formación de la familia de productos que consta de 1,4-butanodiol (BDO), tetrahidrofurano (THF) y  $\gamma$ -butirolactona (GBL). El 1,4-butanodiol es un compuesto de gran interés como material de partida para la producción de polímeros importantes como poliésteres, poliuretanos y poliéteres. Un polímero principal basado en BDO es el tereftalato de polibutileno, que se utiliza principalmente para plásticos de ingeniería, fibras, películas. y adhesivos <sup>[6]</sup>.

- Ácido 3-hidroxiopropanoico, las aplicaciones potenciales de esta molécula plataforma son enormes, desde su uso directo como monómero para la copolimerización, hasta su uso como precursor para la síntesis de otras sustancias químicas de valor comercial, como el 1,3-propanodiol, ácido acrílico o acrilamida<sup>[7]</sup>.
- GVL tiene aplicaciones en la producción de perfumes, aditivos alimentarios<sup>[8]</sup> y como disolvente, así como precursor de otros disolventes verdes<sup>[9]</sup>. Además, GVL se puede utilizar como aditivo para combustibles actuales derivados de petróleo de forma similar al etanol.
- 2-MTHF es un compuesto hidrófobo que puede mezclarse hasta en un 60% (v / v) con gasolina y usarse en los motores de combustión interna actuales sin efectos adversos sobre el rendimiento del motor. En comparación con la gasolina, el MTHF posee un poder calorífico más bajo; sin embargo, esta desventaja se compensa con una densidad específica más alta, que proporciona un kilometraje similar al de la gasolina.<sup>[1, 9]</sup>
- 1,4-DOP es una materia prima importante en la industria química y el 1,4-DOP producido se puede emplear no solo como monómero para la producción de poliésteres, sino también como plataforma química para la síntesis de disolventes orgánicos y medicamentos<sup>[10, 11]</sup>.

El LA se puede producir mediante hexosas que son los componentes claves de la celulosa. La deshidratación catalítica de hexosas o celulosa da como resultado la formación de 5 HMF<sup>[4, 12]</sup>, mediante una hidratación puede formar LA<sup>[13]</sup>. A escala industrial, varias empresas de todo el mundo han desarrollado procesos para la producción de ácido levulínico y furfural, centrándose en aplicaciones comerciales viables de ácido levulínico, como lactonas, ésteres de levulinato o biocombustibles valéricos<sup>[14, 15]</sup>. La mayoría de estos procesos involucran a la GVL como intermediario. La hidrogenación de LA da GVL que es una molécula estable y poco tóxica de gran aplicación por sus características fisicoquímicas únicas, alto punto de ebullición (207-208 °C), punto de inflamación (96 °C), baja presión de vapor e inercia al aire<sup>[9, 16]</sup>.

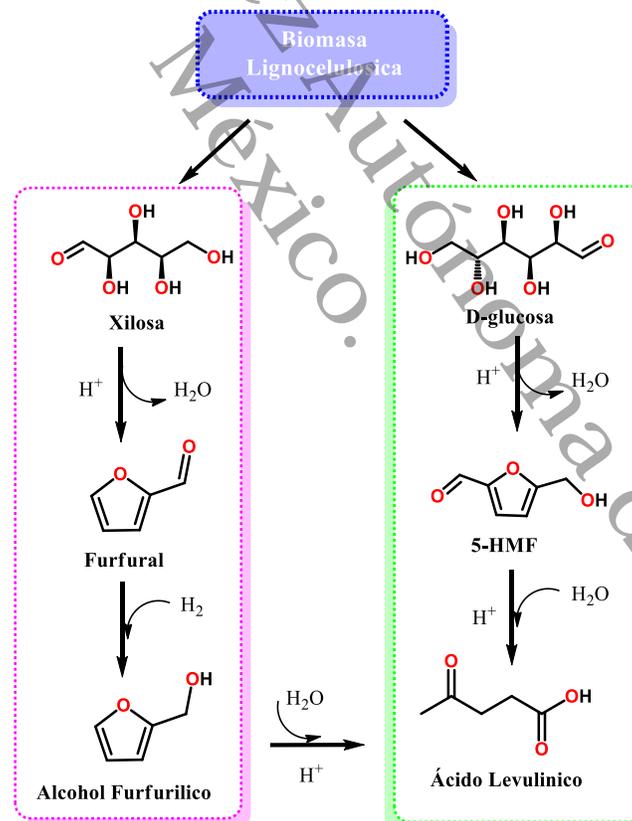
Las aplicaciones de GVL es en la producción de biocombustibles líquidos, solventes, aditivo alimenticio, aromatizante o aditivo de gasolina oxigenada [17-20]. GVL se considera una mejor alternativa al etanol como aditivo de combustible, porque GVL tiene una presión de vapor significativamente más baja y una mayor densidad de energía en comparación con el etanol<sup>[8]</sup>. Bruno y col. probaron las propiedades del combustible de mezcla GVL/gasolina y encontraron que la adición de GVL condujo a una disminución considerable de las emisiones de CO<sub>2</sub> <sup>[21]</sup>.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## 1 Antecedentes

### 1.1 Ácido levulínico

El ácido levulínico (ácido 4-oxopentanoico) es una molécula plataforma derivada de la biomasa, debido a su naturaleza puede producirse a partir de residuos de lignocelulosas a bajo costo. Una de las vías que se forma el ácido levulínico es por medio de la deshidratación en medios ácidos de hexosas a HMF, que al hidratarse se produce ácido levulínico, en cantidades equimolares de ácido fórmico, sin embargo, se forman también grandes cantidades de ácidos húmicos o huminas, materiales insolubles, que se producen por reacciones de polimerización que es un producto no deseado. Además, de las pentosas como la xilosa, que es un componente principal de la hemicelulosa, se puede obtener ácido levulínico [22, 23] ver **Esquema 1**.

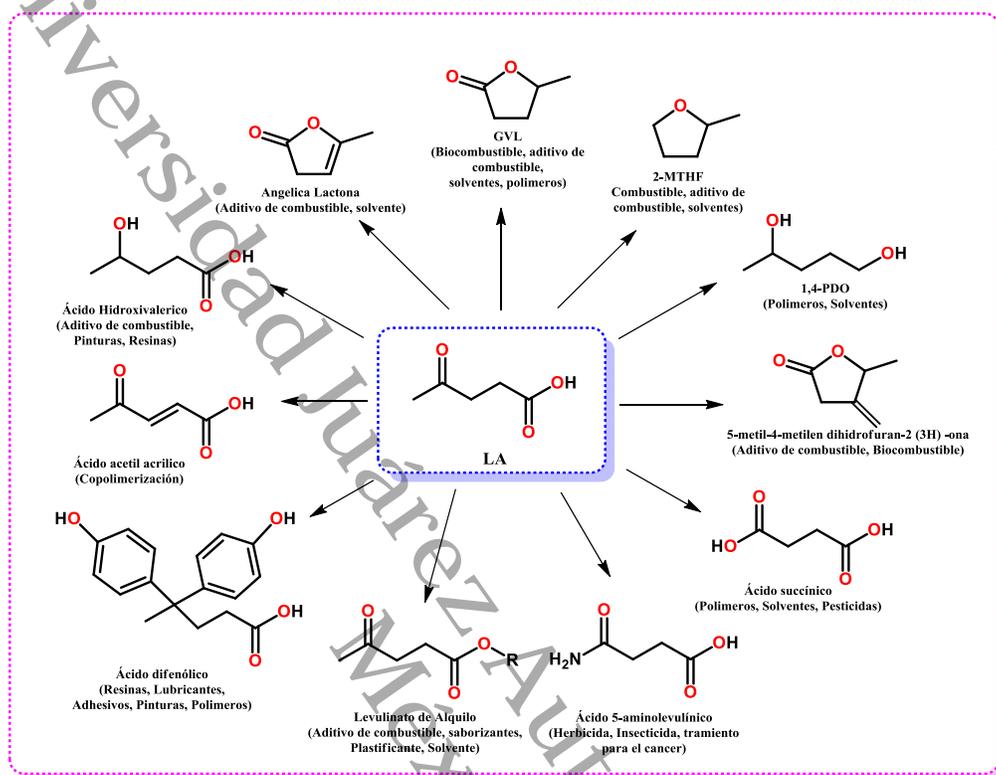


**Esquema 1.** Transformación de azúcares C5 y C6 en ácido levulínico [24].

A escala industrial, el ácido levulínico se produce mediante tratamiento ácidos generalmente con ácidos fuertes homogéneos como  $H_2SO_4$  y HCl. Entre los diferentes procesos desarrollados para la producción continua a gran escala de ácido levulínico, uno de los enfoques más prometedores es el proceso Biofine<sup>[1]</sup>. El proceso Biofine (Biofine Renewables LLC Company) utiliza ácido sulfúrico diluido ( $H_2SO_4$ ) como catalizador, pero se diferencia de otras tecnologías de fraccionamiento lignocelulósico de ácido diluido porque los azúcares monoméricos no son el producto. Este proceso es una tecnología patentada que se ha demostrado a escala piloto consiste en sistema de reactor de dos etapas, en el primer reactor se suministra la biomasa lignocelulosa con ácido sulfúrico a 3% en peso suministrándose de forma continua en un rango de temperatura de 210-220 °C y a una presión de 25 bar durante 12 segundos para minimizar las reacciones de degradación, con el objetivo de despolimerizar los polisacáridos en sus monómeros solubles (hexosas, pentosas, HMF). Se extrae continuamente del primer reactor y se suministra a un segundo reactor donde se somete a una temperatura de 190 °C y a una presión de 14 bar durante 20 min, produciendo ácido levulínico en rendimientos entre el 70% y 80% correspondiente al 50% de rendimiento basado en el contenido de hexosa del material celulósico<sup>[25]</sup>. El ácido fórmico es un producto que representa el 20% del rendimiento y los compuestos húmicos insolubles en agua representan el resto.

El furfural que surge de la deshidratación de las pentosas se condensa y se recolecta por separado, mientras que las huminas sólidas se eliminan del ácido levulínico y se queman para producir calor y electricidad. El uso de residuos lignocelulósicos económicos de los residuos agrícolas, lodos de fábricas de papel, residuos de papel urbano en el proceso Biofine permite que la producción de ácido levulínico a costos competitivos (0,06-0,18 € por kg) se utilice como molécula plataforma<sup>[26]</sup>. Debido a la alta funcionalidad del ácido levulínico por su grupo cetona y un grupo carboxílico<sup>[27, 28]</sup>. El LA se puede convertir en una amplia gama de derivados con numerosas aplicaciones como precursores de polímeros, productos intermedios farmacéuticos y aditivos de combustible como se puede

observar en el **Esquema 2**. Las principales propiedades físicas de LA se muestran en la **Tabla 1** [29, 30].



**Esquema 2.** Productos derivados del LA [31].

**Tabla 1.** Principales propiedades físicas de LA.

<b>Propiedades físicas</b>	
Color	Blanco
<i>Pka</i>	4.59
Punto de fusión	37 °C
Punto de ebullición	246 °C
Densidad	1.14 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidad (agua y disolventes orgánicos polares)	Soluble
Índice de refracción (20 °C)	1.447
Tensión superficial (25 °C)	39.7 dyn/cm
Calor de vaporización (150 °C)	0.58 kJ/mol
Calor de fusión	79.8 kJ/mol

Debido a las diversas aplicaciones que tiene el LA en la industria química y los posibles productos secundario, muchos de alto potencial para aplicaciones industriales, específicamente para su aplicación como solventes <sup>[32]</sup>, monómeros <sup>[33]</sup>, combustibles y aditivos para combustibles <sup>[34]</sup>, se desarrollan continuamente a partir de grupos de investigación. El Departamento de Energía de EE. UU. la identificó al ácido levulínico como una de las 12 sustancias químicas potenciales de la plataforma en el concepto de biorrefinería <sup>[35]</sup>.

Como se ha comentado, el ácido levulínico es una plataforma química muy importante, y en la **Esquema 2** se pueden encontrar sus principales aplicaciones <sup>[36]</sup>:

- Ácido difenólico El DPA es un análogo estructural del bisfenol A (BPA). Por lo tanto, el DPA podría ser un sustituto del BPA, que es una materia prima primaria para la producción de resina epoxi. Puede sintetizarse mediante la reacción de condensación entre fenoles y LA en presencia de catalizadores ácidos. Los catalizadores convencionales para la síntesis de DPA incluyen HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que son corrosivos y no amigables. Se encuentra que los catalizadores sólidos tienen ventajas significativas sobre los catalizadores de ácidos minerales en la síntesis de DPA porque son reciclables, ecológicos y no corrosivos.
- Ácido valérico (VA) es un ácido alquilcarboxílico de cadena lineal que tiene la fórmula química CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH. La mejora de LA a VA ha recibido mucha atención en los últimos años porque es un precursor de la producción de ésteres valéricos. Los ésteres de VA tienen olores agradables y, por lo tanto, podrían usarse en perfumes y cosméticos. Principalmente, se utilizaron catalizadores de metales nobles soportados como catalizadores para la hidrogenación selectiva de LA para obtener VA.
- Ácido 1,4-butanodioico es un ácido dicarboxílico que tiene la fórmula (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. SA es útil como precursor de poliésteres y resinas. También sirve como base de ciertos polímeros biodegradables. Además, SA se utiliza como regulador de la acidez en la industria de alimentos y bebidas. SA también es

- una materia prima para una variedad de productos químicos como gamma-butirolactona, anhídrido maleico, 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano (THF), etc.
- El ácido 3-hidroxiopropanoico (HA) sirve como precursor para obtener ácido acrílico y se puede preparar a partir de LA por oxidación. El tratamiento de LA con  $H_2O_2$  en condiciones ácidas produce principalmente SA. Sin embargo, en este proceso, inicialmente se forma ácido 3- (hidroperoxi) propanoico como intermedio, que puede hidrogenarse para obtener HA. El ácido acrílico es un monómero e intermedio útil para la fabricación de polímeros importantes. También se utiliza en revestimientos, formulaciones de pintura y para el acabado de cuero. Los ésteres de ácido acrílico se utilizan para producir polímeros superabsorbentes, plásticos y caucho sintético [44].
  - La esterificación de LA con alcoholes y la producción de levulinato de alquilo es un método para convertir LA en ésteres, que se pueden utilizar como productos químicos de fragancia y aditivos para combustibles. Podrían usarse ácidos minerales o sólidos como catalizadores para la esterificación.
  - La aminación reductiva del ácido levulínico es una ruta efectiva para la formación de pirrolidonas, que pueden emplearse como disolventes, surfactantes o agentes complejos, y que son importantes ingredientes en formulaciones tópicas (cremas, lociones, geles, etc.).
  - El ácido  $\delta$ -aminolevulínico (DALA) se puede preparar en un proceso en dos etapas a partir de ácido levulínico. En un primer paso, se forma el bromo levulinato empleando metanol como disolvente, y posteriormente el éster reacciona con un nucleófilo, como la diformilamida de sodio, para producir DALA. Se puede emplear como un herbicida biodegradable con propiedades fertilizantes (por el contenido en nitrógeno), y como fármaco en terapias para pacientes con cáncer.

## 1.2 Esteres levulinatos

La esterificación de LA con alcoholes en presencia de un catalizador ácido producirá los correspondientes alquil levulinatos o alquil ésteres. La reacción no catalizada de LA con alcoholes es posible, pero requiere un tiempo de reacción / residencia más largo y una temperatura y presión más altas [37]. Se ha estudiado una variedad de catalizadores ácidos sólidos para la esterificación de LA. Los catalizadores de óxidos metálicos sulfatados son uno de los candidatos para esta esterificación.

Los ésteres de levulinato se pueden obtener con buenos rendimientos a través de diferentes rutas. Uno de ellos es la esterificación directa de ácido levulínico con alcoholes, que típicamente es catalizado por catalizadores homogéneos como el ácido sulfúrico. Recientemente como una alternativa para extraer ácido levulínico de materias primas acuosas sulfúricas, se han obtenido ésteres de levulinato por extracción reactiva con diferentes alcoholes o con olefinas [38]. La obtención de los esterres levulinato se ha estudiado y se ha encontrado una variedad de catalizadores heterogéneos con propiedades fisicoquímicas adecuadas para la esterificación del ácido levulínico con alcoholes. Por ejemplo, se han obtenido levulinatos de metilo y etilo con un rendimiento del 73% al 76% a partir de ácido levulínico y metanol o etanol utilizando compuestos de heteropoliácido-sílice [39]. Los ésteres de levulinato también se han obtenido en un proceso en un solo recipiente haciendo reaccionar glucosa o fructosa con alcoholes en presencia de catalizadores heterogéneos. Riisager *et al.* [40] informaron que en SBA-15 funcionalizado con ácido sulfónico, se puede obtener un rendimiento del 57% de levulinato de etilo haciendo reaccionar fructosa y etanol a 140 °C.

Nandiwale y Bokade *et al.* han estudiado una zeolita H-ZSM-5 como catalizador heterogéneo para la producción de levulinatos de metilo, etilo, butilo y octilo utilizando LA y los correspondientes alcoholes [41]. Un estudio comparativo sobre la conversión de LA reveló que micro/meso-H-ZSM-5 muestra una conversión más alta que el H-ZSM-5 convencional y las velocidades de reacción aumentan con la temperatura y el tiempo para todos los levulinatos. Se calculó la energía de activación para la reacción y fue del orden metanol > etanol > n-butanol > n-octanol.

Manikandan *et al.* [42] probaron diferentes alcoholes como 1-propanol, 1-butanol y 1-heptanol y el catalizador HPA/C-Sil-1 mostrando un mejor rendimiento que el HPA soportado sobre silicalita-1 convencional (HPA/Sil-1). El catalizador HPA/C-Sil-1 se recicló cuatro veces sin pérdida de actividad catalítica ni lixiviación.

La esterificación de LA en fase vapor con alcohol se probó sobre catalizadores de  $ZrO_2$  soportados con SBA-15 a presión atmosférica [43]. Además del levulinato de alquilo, que se forma por esterificación, también se formó durante la reacción GVL, un producto de reducción de LA. La reducción fue facilitada por la hidrogenación por transferencia catalítica de LA a través de un mecanismo de reducción Meerwein-Ponndorf-Verley [43]. Ramli y col. estudiaron una serie de catalizadores de ácido fosfotúngstico soportados con  $ZrO_2$  (HPW/Zr) para producir levulinato de etilo [44]. El mejor rendimiento catalítico se demostró con un 20% en peso de catalizador HPW/Zr, que produjo un 97,3% de levulinato de etilo en condiciones de reacción optimizadas. Cabe señalar que el área superficial y la cantidad de sitios ácidos influyen en el rendimiento del catalizador.

Los ésteres de levulinato son compuestos muy utilizados en la industria alimentaria, como disolventes y plastificantes. Además, también exhiben características como baja toxicidad, alta lubricidad, estabilidad del punto de inflamación y propiedades de flujo moderado en condiciones de baja temperatura los hacen apropiados para su uso como aditivos oxigenados para gasolina y combustibles diésel [45]. Particularmente, los levulinatos de etilo y metilo se pueden mezclar con combustible diésel, y los estudios realizados por Biofine y Texaco [46] mostraron que las mezclas que contienen 20% de levulinato de etilo, 79% de diésel y 1% de otros coaditivos pueden usarse como combustible con emisiones reducidas de azufre en motores diésel.

### 1.3 Producción de $\gamma$ -valerolactona (GVL)

La  $\gamma$ -valerolactona (GVL) es un éster cíclico de cinco carbonos que se ha identificado como una molécula de plataforma renovable [8] con posible impacto como materia prima en la producción tanto de energía [47] como de sustancias químicas finas, solventes y producción de perfume [33].

Las propiedades de GVL (Tabla 2) lo hacen lo suficientemente estable y reactivo para producir una variedad de compuestos que incluyen buteno, ácido valérico y 5-nonanona [48-50] permitiendo que el GVL se utilice como disolvente derivado de la biomasa. El GVL es líquido en condiciones normales y tiene un alto punto de ebullición. No se descompone ni se degrada con el tiempo, incluso en presencia de agua u oxígeno, es estable a temperaturas moderadas y no forma peróxidos en el aire GVL tiene baja toxicidad y el principal riesgo es la inflamabilidad; sin embargo, la baja volatilidad de GVL hace que el riesgo de inflamabilidad en condiciones normales sea bajo [51].

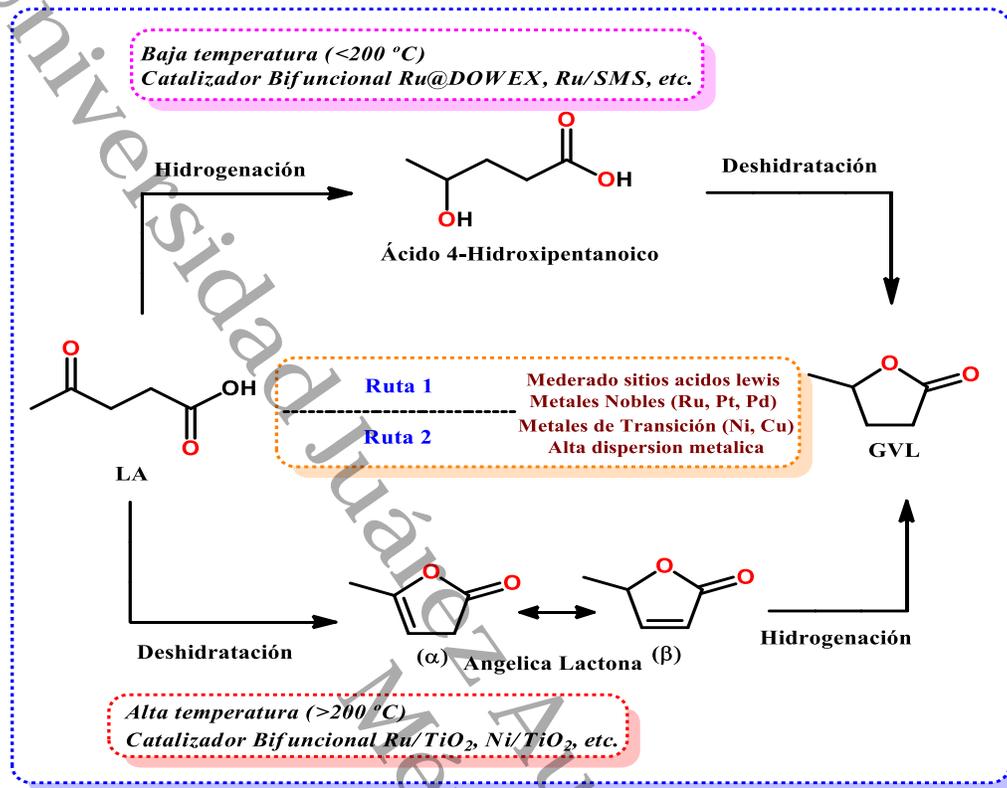
**Tabla 2.** Principales propiedades físicas de GVL.

<b>Propiedades físicas</b>	
Color	Blanco
Densidad	1.05 g/cm <sup>3</sup>
Punto de flama	96 °C
Punto de fusión	-31 °C
Punto de ebullición	207-208 °C
Solubilidad en agua (%)	100%
Índice de refracción (20 °C)	1.432
Tensión superficial (25 °C)	39.7 dyn/cm
Calor de vaporización	54 kJ/mol
Calor de fusión	-2649.6 kJ/mol

En general, la GVL se puede sintetizar mediante la hidrogenación de LA utilizando uno de los dos mecanismos de reacción siguientes como se muestra en el **esquema 3** [52, 53]. Una de las 2 vías es la hidrogenación del grupo cetona de LA, que conduce a la formación de un ácido 4-hidroxipentanoico intermedio inestable, y posterior deshidratación seguida de una esterificación intramolecular que da como resultado

el cierre del anillo que produce GVL; la segunda vía es la deshidratación de LA a  $\alpha$ -angélica lactona seguida de su hidrogenación a GVL [54, 55] [56], esto ocurre temperaturas relativamente altas ( $> 200$  °C) [55], esta vía requiere la presencia de una funcionalidad ácida y, por lo general, conduce a rendimientos más bajos debido a la formación de coque a partir de la angélica lactona catalizada por el ácido [57]. En ambas vías, el paso de hidrogenación depende de la actividad del catalizador metálico, y los pasos de deshidratación y cierre del anillo están influenciados por la condición ácida del sistema, con un aumento en el contenido de agua se desactivan los sitios metálicos para formar sitios ácidos Lewis, favoreciendo a la esterificación, lo que implica que un medio acuoso fuerte puede influir en el paso de ciclación a través de la apertura del anillo de GVL en condiciones ácidas [34, 58].

La primera vía de síntesis de GVL se prefiere termodinámicamente y se ha demostrado que domina cinéticamente a baja temperatura [55]. En un experimento realizado por Piskun *et al.* [59], detectó ácido 4-hidroxipentanoico, y no  $\alpha$ -angélica lactona, durante la reacción de hidrogenación, lo que fue indicativo del predominio de la primera vía de reacción. Además, se informa que la reacción de LA transcurre a través del ácido 4-hidroxipentanoico como intermedio en la hidrogenación en fase líquida [54, 55], mientras que la  $\alpha$ -angélica lactona se forma cuando la hidrogenación se produce en la fase de vapor [60, 61]. Grilic *et al.* [62] informaron de la presencia de lactonas  $\alpha$ -angélica en una concentración trivial para la conversión de LA a GVL en una condición libre de solventes. Se pueden usar diferentes donantes de hidrógeno durante el proceso de hidrogenación para producir GVL a partir de LA en presencia de gas de  $N_2$  se produce la descarboxilación de LA. La hidrogenación convencional se realiza utilizando gas hidrógeno molecular externo ( $H_2$ ), que es la fuente más popular para reducir compuestos orgánicos insaturados y produce un rendimiento cuantitativo de GVL [63].



**Esquema 3.** Características de reacción de los procesos catalíticos bifuncionales de LA a GVL.

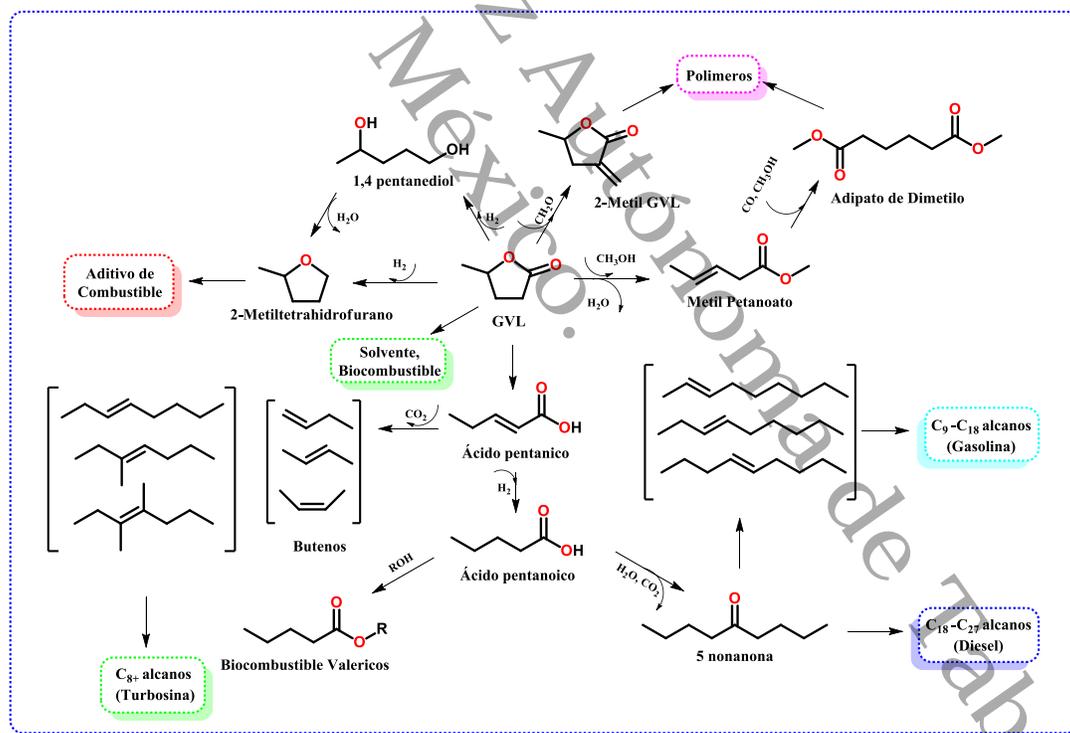
Las aplicaciones de GVL se basan en la producción de biocombustibles líquidos, solventes, aditivo alimenticio, aromatizante o aditivo de gasolina oxigenada [17-20]

**esquema 4.** La GVL se considera una mejor alternativa al etanol como aditivo de combustible, porque tiene una presión de vapor significativamente más baja y una mayor densidad de energía en comparación con el etanol[8]. Bruno *et al.* [21] probaron las propiedades del combustible de mezcla GVL/gasolina y encontraron que la adición de GVL condujo a una disminución considerable de las emisiones de CO.

Es cierto que el proceso de hidrogenación catalizada por metales ha atraído más la atención de los investigadores, y varios sistemas catalíticos de hidrogenación para la preparación de GVL a partir de LA clasificados por diferentes metales preciosos (como Ru, Pt, Pd, etc.) y no preciosos (como Ni, Cu, Co, etc.) se han discutido a

fondo en la literatura actual [64-66]. Recientemente, también se ha demostrado que la regulación adecuada de la acidez del soporte es la estrategia importante para mejorar la eficiencia catalítica de LA a GVL [67] y se confirma que el efecto sinérgico entre los sitios metálicos para la hidrogenación y los sitios ácidos para la deshidratación ejercer impactos cruciales en el desempeño general.

En el caso de los ésteres de ácido levulínico, la reacción procede de manera similar a LA: en este caso primero, el éster se hidrogena para producir el éster hidroxilevulínico, que se cierra por transesterificación intramolecular para producir GVL y el alcohol correspondiente. Otra opción para producir lactonas es cerrar el anillo con el correspondiente ácido olefínico que en el caso de la GVL sería el ácido 4-pentenoico [68].



**Esquema 4.** Vías de reacción para la conversión de GVL en combustibles, aditivos para combustibles y productos químicos.

Las investigaciones se han centrado en la búsqueda de desarrollar un catalizador simple pero altamente eficiente para la hidrogenación del ácido levulínico a GVL. Los catalizadores heterogéneos basados en metales nobles como Pd, Ru, Rh, Pt, Au e Ir y metales base como Fe, Cu, Co y Ni en carbono, zeolita o materiales de soporte de óxido han recibido mucha atención para uso práctico de la obtención de GVL a partir de LA<sup>[69-72]</sup>.

### 1.3.1 Producción de GVL usando Metales nobles

La reducción de ácido levulínico a GVL se puede obtener mediante la hidrogenación de LA o levulinato de alquilo usando catalizadores heterogéneos basados en metales nobles como Ru, Pd, Pt, Ni, Rh, Ir, Au en diferentes soportes con éxito variable a presiones bajas de 10-40 bar y temperaturas entre 80-150 °C<sup>[73-77]</sup>. Entre ellos, los catalizadores de Ru han demostrado un alto rendimiento para reducir el ácido levulínico o sus ésteres<sup>[78]</sup> a GVL. Por lo tanto, Manzer *et al.*<sup>[33]</sup> demostró que se puede obtener GVL con un rendimiento del 97% mediante hidrogenación de ácido levulínico en dioxano como disolvente a 423 K con 5% en peso de Ru/C, la mayor actividad catalítica y selectividad del catalizador Ru/C se atribuyeron a la mayor dispersión de partículas nanometálicas sobre el carbono en comparación con los catalizadores Pt y Pd<sup>[79]</sup>.

Upare *et al.*<sup>[60]</sup> informó un rendimiento del 98,6% de GVL usando catalizadores de Ru/C, Pd/C y Pt/C utilizando dioxano como disolvente a presiones de H<sub>2</sub> entre 1-25 bar a 265 °C con rendimientos de GVL fueron 90 y 30%, exhibiendo una mejor actividad el Ru. Yan *et al.*<sup>[54]</sup> estudio la hidrogenación en fase líquida de LA a GVL usando metanol como solvente con un catalizador de (5%) Ru/C con una selectividad del 99% a GVL a una conversión de LA del 92% en un reactor Bach (130 °C, 1.4 Mpa H<sub>2</sub>) en metanol. Sin embargo, la actividad y estabilidad del catalizador Ru/C no fue reproducible debido a la lixiviación activa del metal. Lange *et al.*<sup>[80]</sup> También se observó un problema grave de lixiviación/desactivación de metales activos del catalizador heterogéneo en la hidrogenación de LA. Aunque los soportes de carbono superan en cierta medida el problema de la lixiviación, no permiten la regeneración del catalizador desactivado. Aunque el Ru tiene una

excelente actividad catalítica en condiciones de suaves, el principal desafío es altos costos y la lixiviación que puede limitar su aplicación a escala industrial.

Un estudio realizado por Jingjing Tan *et al.* [81] desarrollaron un catalizador Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altamente activo y estable para la hidrogenación acuosa de ácido levulínico a GVL, modificación con KH550 los abundantes grupos Al-OH de superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se transformaron en una estructura estable de Al-O-Si, que mejora en gran medida la estabilidad de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en agua. De acuerdo con Mehdi *et al.* [47] han minimizado la demanda de una fuente externa de H<sub>2</sub> en este proceso mediante el uso de ácido fórmico formado en cantidades equimolares con ácido levulínico a través de la descomposición de la celulosa y los azúcares C6, esto porque el uso de H<sub>2</sub> es un inconveniente en términos de sostenibilidad medioambiental porque el H<sub>2</sub> se obtiene normalmente de combustibles fósiles.

Lange *et al.* [1] realizaron hidrogenación continua de ácido levulínico utilizando Pt sobre TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> proporcionando un rendimiento del 95% de GVL con desactivación insignificante durante 100 h. Entre los sistemas catalíticos, los catalizadores basados en ZrO<sub>2</sub> se estudian con frecuencia. Du *et al.* [82] desarrolló un proceso reductivo independiente del hidrógeno para la conversión de LA y ésteres a GVL sobre catalizadores de oro soportados, especialmente Au/ZrO<sub>2</sub> utilizando ácido fórmico como fuente de H<sub>2</sub>.

Por otro lado se ha reportado que el Ru soportado con diferentes soportes como TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtiene a temperaturas 130 °C [83], sin embargo es muy costoso si se desea hacer de manera industrial.

Chia *et al.* [84] descubrieron que los óxidos metálicos como ZrO<sub>2</sub>, MgO/ZrO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeZrO<sub>x</sub> podían catalizar eficientemente la hidrogenación de ácido levulínico y ésteres con 2-butanol como disolvente como donador de hidrógeno, dando un rendimiento máximo del 92%, los sitios básicos de una manera cooperativa con sitios ácidos en catalizadores basados en ZrO<sub>2</sub> activos para la reacción Meerwein-Ponndorf-Verley. Se cree que la hidrogenación por transferencia catalítica (CTH) de los levulinatos mediante la reducción (MPV) con alcoholes es un método favorable

para la producción de GVL. El manejo de alcoholes líquidos utilizados en la ruta CTH no solo es más conveniente que el H<sub>2</sub> molecular, sino que también permite una alta selectividad de la hidrogenación a GVL. Además, la ruta de CTH a GVL puede llevarse a cabo con catalizadores de metales base baratos con Zr, Ni y Sn como sitios activos, lo que es atractivo para la producción de GVL a escala comercial [85].

### 1.3.2 Producción de GVL usando Metales no nobles

Para superar estos problemas, se ha informado catalizadores de metales no nobles, los catalizadores a base de Ni, que tienen las ventajas de una estabilidad relativamente más alta durante la reacción y que podrían reciclarse fácilmente debido a su magnetismo. Mallesham *et al.* [86] reportó que usando el catalizador (30%)Ni/SiO<sub>2</sub> en un reactor de flujo continuo a una temperatura de 250 °C y un flujo de H<sub>2</sub> de 30 mL/min, alcanzó una selectividad de GVL del (>97%) con una conversión de LA del 54.5% durante 20 h de reacción. Fu *et al.* [87] observó (40%)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado de impregnación vía húmeda, mostró una selectividad del 99% de GVL con una conversión de LA del 100% en dioxano en 4 h de reacción (180 °C y 30 bar H<sub>2</sub>). Aunque el dioxano mejora la estabilidad de los catalizadores de níquel, no se recomienda el uso de este disolvente ya que es cancerígeno [88]. Jiang *et al.* [89] estudiaron Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en diferentes relaciones Mg/Al y Ni/MgAlO<sub>2.5</sub> obteniendo un rendimiento óptimo de GVL de 99.7% (160 °C, 30 bar H<sub>2</sub>). Una de las ventajas de los óxidos mixtos con una mayor área superficial es la dispersión de níquel sobre el soporte generando una mayor actividad y selectividad hacia GVL en comparación con Ni/MgO y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, Lv *et al.* [90] obtuvo los resultados óptimos (100% de conversión de LA y 93,3% de selectividad de GVL) utilizando Ni/MgO entre los catalizadores preparados (Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub> y Ni/ZnO), utilizando 2-propanol como disolvente y donante de H<sub>2</sub> a 150 °C durante 2 h. Se ha informado que la lixiviación de los metales puede suprimirse durante la reacción utilizando alcoholes como disolvente [58, 91].

### 1.3.2.1 Solventes utilizados en la producción de GVL

Al-Shaal *et al.* [92] estudio la influencia de los disolventes (metanol, etanol, 1-butanol, 1,4-dioxano y mezclas metanol-H<sub>2</sub>O, etanol-H<sub>2</sub>O y butanol-H<sub>2</sub>O). A diferencia de otros solventes que son utilizados como medio para la hidrogenación de LA, los alcoholes primarios son un sustituto perfecto debido a que son económico en comparación con solventes tales como dioxano o dimetilsulfóxido [88]. El metanol es un material poco usado y bajo costo puede ser generado usando gas de síntesis derivado de la biomasa lignocelulósica, se considera un material de almacenamiento de hidrogeno prometedor debido a su alta relación H/C [93, 94]. Debido a la solubilidad de H<sub>2</sub> superior respecto a otros solventes como el etanol y butanol, de acuerdo con la ley de Henry [54]. Los alcoholes primarios como metanol, etanol y butanol son usados como medio de reacción y ayudan en la activación de LA para que la hidrogenación GVL sea más selectiva teniendo como subproducto levulinatos de alquilo tales como: el levulinato de metilo y levulinato de etilo que se pueden utilizar como precursores para producir GVL [10].

Entre los disolventes alcohólicos usados (metanol, etanol, butanol) para la generación de GVL, se encontró que el metanol mostraba la conversión de LA y los rendimientos de GVL más altos. Esta observación se atribuyó a la alta solubilidad de H<sub>2</sub> en el solvente en comparación con otros usados en este estudio. Por otro lado el uso de alcoholes primarios promueve la esterificación de LA. Enumula *et al.* [95] estudio la influencia de WO<sub>3</sub> en el catalizador (3%)WO<sub>3</sub>/SBA-16 promoviendo la esterificación de LA con etanol, metanol, propanol, butanol. Entre estos disolventes, se mostró que el metanol y etanol tuvieron una mayor selectividad del 96% y 95% respectivamente, la actividad catalítica se hizo en reactor de lecho fijo en condiciones de reacción de 1 atm y 250° C. Por otro lado Kumar *et al.* [96] estudio el catalizador (20%)Ni/TiO<sub>2</sub> con una conversión de LA del 68.8% y una selectividad a GVL del 88.8%, con (1.5%)WO<sub>3</sub>(20%)Ni/TiO<sub>2</sub> los sitios Brønsted generados por WO<sub>3</sub> fueron responsables de apertura del anillo de GVL produciendo ácido valérico (VA) disminuyendo la selectividad de GVL.

Actualmente el metanol se considera un material toxico pero de acuerdo CHEM21 su uso es recomendado actualmente [97]. Sin embargo, el uso de metanol muestra mejoras significativas en el rendimiento de la reacción para la conversión catalítica de biomasa lignocelulosica en comparación con otros solventes, como una mayor selectividad para los productos deseados. Las huminas son polímeros ricos en furanos formados por la condensación de carbohidratos o intermedios activos durante la hidrólisis de carbohidratos catalizada por ácido para dar como resultado una gran disminución del rendimiento de LA en la fase acuosa [98]. Por el contrario subproductos como son los levulinato de alquilos que se obtienen usando como precursor alcoholes primarios o secundarios, son derivados importantes del LA y presentan propiedades químicas similares y pueden utilizarse como sustratos en la conversión de LA. El levulinato de metilo y etilo (ML y EL), que pueden producirse directamente a partir de carbohidratos mediante alcoholisis catalizada por ácido [99], se consideran buenas alternativas al AL para la producción de GVL debido a sus características de no acidez y fácil separación [100]. Los levulinatos de alquilos son moléculas con tienen aplicaciones utilices en las industria de fragancia, aromas y aditivos de combustible. especialmente ha llamado mucho la atención debido a su uso como aditivito de combustible del diésel modificando sus propiedades [101].

### 1.3.2.2 Características ácido-base y soportes empleados

Mafokoane *et al.* [102] usando el  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3(6\%)$  obtuvieron una mayor conversión de LA pero la selectividad de GVL disminuye por aumento de la acidez tipo Lewis generando 2-Metiltetrahidrofurano (2-MTHF). Además de las importancia del tamaño de partícula para la hidrogenación de LA a GVL, las propiedades ácido-base y las características estructurales del soporte desempeñan un papel importante al momento hidrogenación [103]. Hun *et al.* [104] mostró que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sirve como buen soporte ácido debido a la formación de sitios ácidos de Brönsted (-OH) y Lewis (Penta coordinada  $\text{Al}^{3+}$ ) que pueden promover la deshidratación. La conversión de LA usando  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $250^\circ\text{C}$  y  $6,5\text{ MPa H}_2$ , mostró una rápida desactivación del catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a una mayor formación de carbono en la superficie. Se ha informado que  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  aporta una

mayor resistencia a la formación de carbono. El tamaño de partículas relativamente grandes  $>10$  nm promueve la formación de carbono <sup>[105, 106]</sup>, no solo aporta una mejor eficiencia en la hidrogenación por efecto spillover si no también resistencia al depósito de carbono. Hengst *et al.* <sup>[107]</sup> estudio diversos métodos de síntesis, donde el mejor catalizador fue (5%)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado mediante impregnación vía húmeda modificado con urea mostrando una conversión de LA del 90% y rendimiento de GVL del 75% (140 °C y 30 bar H<sub>2</sub>) usando dioxano como solvente durante 4 h. El uso de urea mostro una mayor área superficial además de obtener tamaño de partículas de 7 nm que fueron factores importantes en la actividad catalítica. Esto con los estudios realizados donde enfatizan la importancia del tamaños de partículas menores  $< 10$  nm son más activos en la hidrogenación de LA o sus levulinatos de alquilo a GVL <sup>[108-110]</sup>.

Singh *et al* <sup>[101]</sup> evaluó el catalizador de Ni soportado (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con conversión de LA del 89% y una selectividad de GVL del 90% para la hidrogenación de LA usando metanol como solvente. Las condiciones de reacción fueron 110 °C de temperatura, 40 bar de presión de H<sub>2</sub> y con una carga de catalizador del 10% en peso, la selectividad máxima de GVL del 94% es debido a las partículas de Ni más pequeñas, la morfología de la superficie controlable y la densidad del ácido <sup>[111]</sup>. La presencia de especies catalizadoras activas de Ni<sup>0</sup>, un área de superficie alta y sitios ácidos es una razón plausible para una mayor selectividad y reutilización <sup>[112, 113]</sup>. Se ha informado de que los sitios ácidos de Lewis son responsables de convertir LA y sus ésteres en 4 hidroxipentanoato de alquilo que luego se convierte en GVL en presencia de sitios ácidos de Brönsted <sup>[114]</sup>.

Por otro lado Hengst *et al.* preparó diferentes catalizadores de níquel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante el método de impregnación vía húmeda, precipitación de urea, precipitación de NaOH y pirolisis por aspersion de llama. Se obtuvieron tamaños promedio de partículas entre 6- 65 nm en la hidrogenación de LA a GVL se encontró que el tamaño y el estado de oxidación de las partículas de Ni eran factores cruciales para un buen comportamiento catalítico. El catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado mediante impregnación vía húmeda fue el más activo probablemente debido a la

presencia de pequeñas partículas de níquel de tamaño de partícula promedio 6 nm. El rendimiento catalítico óptimo (90% de conversión de LA y 75% de rendimiento de GVL) se logró usando 5% en peso de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de 5 h de reacción a 200 °C en el agua a 50 bar de H<sub>2</sub>. Las partículas de níquel se dispersaron bien en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el área superficial, el volumen de los poros y el tamaño de los poros disminuyeron a medida que aumentaba la carga de níquel [107, 115].

Las especies, tamaños y dispersión de metales activos podrían resumirse como los factores críticos que afectan el desempeño de la actividad catalítica. Por otro lado, se reconoce gradualmente que el rendimiento de la hidrogenación depende no solo de la especie de metal, sino también del tamaño y la dispersión de las partículas metálicas [19]. La mejora de la dispersión de partículas metálicas muestra un efecto positivo tanto en la eficiencia de hidrogenación como en la actividad ácida de los catalizadores bifuncionales, se han desarrollado nuevos métodos para lograr una dispersión uniforme de partículas metálicas en la estructura superficial de los soportes ácidos [116]. Por ejemplo, Ravasio *et al.* desarrollo un método de quimisorción de hidrólisis para la preparación de catalizadores de Cu soportado en SiO<sub>2</sub> y probaron su actividad catalítica para la transformación en un solo recipiente de GVL en valerato de pentilo a 250 °C y 10 atm de H<sub>2</sub> usando pentanol como disolvente. Descubrieron que pequeñas partículas de Cu actuaban como sitios ácidos de Lewis para activar GVL y eran los principales responsables del excelente rendimiento catalítico con una conversión de GVL de más del 91% y una selectividad de valerato de pentilo de hasta el 92%. Se confirmó que la alta dispersión de la CuO permitió la fácil reducción a estado metálico Cu<sup>0</sup> lo que facilitó la activación del grupo carbonilo y la formación de anillos de GVL [117].

El soporte del catalizador juega un papel muy importante. En el **Esquema 5** se presentan las diferentes rutas de reacción. La ruta 1 se lleva a cabo por la adsorción del grupo cetona y la hidrogenación del grupo carbonilo para dar un ácido 4-hidroilevulínico (4-HPA) por sitios metálicos seguido de la esterificación intramolecular para obtener GVL. La ruta 2 se lleva a cabo por la esterificación de LA por del grupo carbonilo del ácido carboxílico debido a la adsorción del grupo

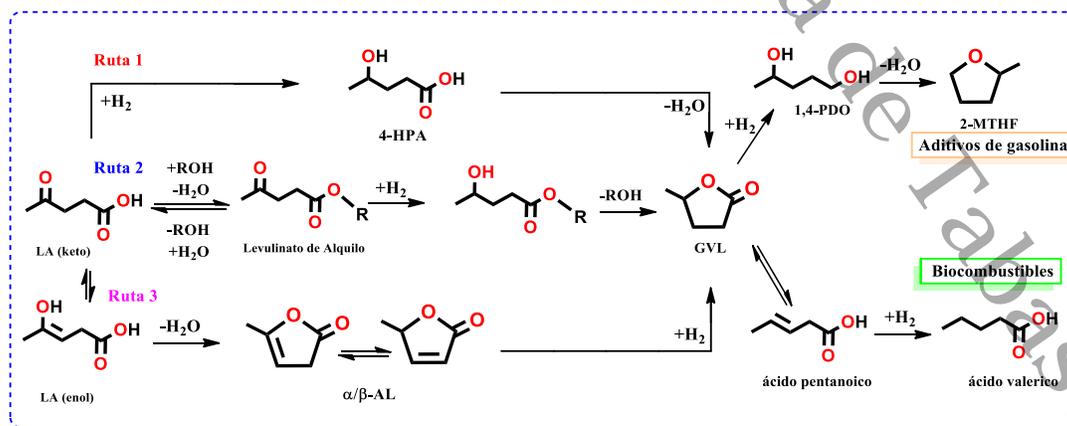
hidroxilo en sitio Lewis seguida de la hidrogenación por del grupo cetona por sitios metálicos y posteriormente la desalcoholización promoviendo la formación de GVL. La ruta 3 implica la deshidratación de LA a Angélica Lactona ( $\alpha$  /  $\beta$ -AL) por sitios ácidos brönsted y sitios ácidos Lewis fuertes seguida de la hidrogenación del doble enlace C=C en sitios metálicos para dar GVL, este reacción sucede en fase gaseosa [110]. El desarrollo de soportes utilizando óxidos como  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  y óxidos mixtos  $TiO_2$ - $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ -W y  $WO_3$ - $Ta_2O_5$  han sido probados en descomposición de biomasa obteniendo buenos resultados<sup>[12, 118-121]</sup>.

Por lo tanto la modificación de óxidos mixtos a diferentes pH de síntesis ha demostrado que aumentan sus propiedades ácidos-básicas, área superficial que son parámetros importantes en las reacciones de descomposición de biomasa. Silahua *et al.* reportó óxidos mixtos  $TiO_2$ - $ZrO_2$  (50/50% en peso) mediante el método sol-gel modificando el pH de síntesis usando  $CH_3COOH$ ,  $HNO_3$ ,  $NH_4OH$  y  $NaOH$  modificando la acidez y basicidad de los óxidos mistos. El soporte fue calcinado a 500 °C obteniendo un material amorfo obteniendo una mayor área superficial respecto a los óxidos  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ . Estos catalizadores fueron evaluados en la producción de 5-HMF a partir de la conversión de glucosa se llevó acabo a 175 ° C y 30 Bar Ar. Obteniendo un 99% de conversión de glucosa y un rendimiento de 5-HMF 76% en 1 hora de reacción sobre el catalizador modificado con ácido acético  $TZ5050$ - $C_2H_4O_2$  en donde la relación de densidad sitios ácidos totales fue 3 y 2.5  $\mu mol/m^2$  generados por la adición del ácido acético [119]. Por otro lado Atanda *et al.* utilizo un sistema similar de  $TiO_2$  y  $TiO_2$ - $ZrO_2$  sin modificación en el pH de síntesis, utilizando el método de síntesis sol-gel; los óxidos fueron calcinados a 500 °C obteniendo materiales amorfos generando una sinergia entre los sitios básicos de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  generando sitios básicos superiores que sus componentes individuales. Además la técnica utilizada y la temperatura de calcinación fueron dos parámetros importante que influyen en las propiedades ácidos-básicas de los óxidos de ahí su actividad catalítica [118], en otra investigación Atanda *et al.* modifico una serie de catalizadores de  $WO_3/SnO_2$  utilizando el método hidrotermal variando la composición de  $WO_3$ , estos catalizadores fueron calcinados a 400° C, teniendo un aumentando el área superficial y la acidez del soporte en concentraciones de  $WO_3$

entre 5% y 25% [122]. Por otro lado Córdova *et al.* modifico el porcentaje de  $WO_3$  del sistema  $Al_2O_3-TiO_2-WO_3$  sintetizados en diferentes condiciones de pH por el método sol-gel variando el porcentaje de  $WO_3$  en 5%, 10%, 15% y 20%, se calcinaron a 500 °C teniendo un material amorfo aumentando el área superficial y los sitios ácidos y básicos que son un parámetros de gran importancia en la conversión de glucosa a 5-HMF. El catalizador  $Al_2O_3-TiO_2-WO_3$  con 5% en peso de  $WO_3$  con una relación de sitios de sitios ácidos de Lewis/Brönsted 2:1  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  se obtuvo un 70% de rendimiento 5-HMF [120], este mismo oxido mixto  $Al_2O_3-TiO_2-WO_3$  fue probado en la producción de HMF utilizando Celulosa siendo selectivo a 5-HMF [12].

La actividad catalítica mejorada en la conversión del LA y selectividad a GVL se ha relacionado con partículas metálicas bien dispersas y el tamaño de ellas junto con la combinación de los sitios ácido-básicos de Lewis. En este trabajo se estudió la adición de W en el catalizador  $Ni/Al_2O_3-TiO_2-WO_3$  a diferentes pH de síntesis del soporte y su efecto en la cantidad de sitios ácidos Lewis y el tamaño de partícula de Ni en el rendimiento de GVL. Se utilizó metanol como medio de reacción debido a que hay poca información en la conversión de LA a GVL.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, presentamos una serie de catalizadores  $Ni/Al_2O_3-TiO_2-WO_3$  con una carga del 10% de Ni y 1%, 3% y 5% de W como un catalizador activo bifuncional en la conversión de LA a GVL y su esterificación del levulinato de metilo a 175 °C y 4 Mpa de  $H_2$  en un reactor batch a 24 h de reacción.



**Esquema 5.** Diferentes rutas de reacción de GVL [13, 19, 20, 55, 66, 86, 91, 123].

## 1.4 Justificación

Los rápidos desarrollos de la industria y el transporte en todo el mundo han llevado a un aumento drástico en la demanda de combustibles. Además, la combustión de combustibles fósiles se asocia con un aumento mundial de los niveles de gases de efecto invernadero que se considera la principal causa del cambio climático <sup>[124]</sup>.

Por lo tanto, la biomasa es un recurso abundante y renovable, es el mejor candidato para la producción sostenible de energía para reemplazar los combustibles fósiles <sup>[124]</sup> La  $\gamma$ -valerolactona (GVL) se encuentra dentro de las moléculas de plataforma más prometedoras, se puede convertir en combustibles líquidos, aditivos de combustible <sup>[125]</sup> y solventes verdes. Actualmente la producción de GVL se lleva a cabo con catalizadores heterogéneos basados en metales no nobles como Fe, Cu, Co y Ni debido a su bajo costo bajo costos, fácil separación y son beneficios en términos de viabilidad económica y sostenibilidad ambiental diferencia de los metales nobles que son costosos y no son factibles si se desea producir a escala industrial <sup>[78]</sup>. Esto proporciona la modificación del soporte usando aditivos como:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$  genera propiedades ácido-básica superiores al de un óxido puro, cuando se utiliza un óxido como soporte tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  esto debido a la necesidad de sitios ácidos-básicos y sitios metálicos necesarios obtener óptimos rendimientos de GVL. El uso de metanol como solvente resulta viable ya que es un producto que se obtiene a través de la biomasa, proporciona una alta selectividad en la esterificación de LA a levulinato de metilo en medio ácido suprimiendo la formación de productos húmicos desactivando el catalizador, por lo tanto desarrollar estas reacciones en metanol pueden mejorar drásticamente los rendimientos

Por lo tanto se propone el estudio de catalizadores de Ni variando el segundo metal; Ru con una relación molar 1:10, soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$  modificando el porcentaje de  $\text{WO}_3$  en 5%, 3% y 1%. Se evaluarán para estudiar sus propiedades de ácido-básicas e hidrogenación para la producción de  $\gamma$ -valerolactona (GVL) en condiciones suaves tanto de presión 40 bar como de temperatura 175° C.

## 1.5 Hipótesis

Con base a la revisión bibliográfica para la generación de moléculas plataformas a partir de la biomasa es necesario catalizadores que contengan propiedades adecuadas como sitios ácidos-básicos, alta área superficial específica y cantidad adecuada de sitios metálicos. La síntesis de óxidos mixtos por el método de sol-gel nos brinda materiales homogéneos, control de temperatura, velocidad de mezclado y pH de síntesis. Se espera mejorar las propiedades fisicoquímicas en comparación a los óxidos metálicos puros ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{WO}_3$ ). Por lo tanto, con la incorporación de  $\text{WO}_3$  al soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  en concentraciones menores al 5% y la modificación del pH de síntesis en el soporte se espera que aumente los sitios ácidos-básicos y área superficial específica. Debido a la importancia de los sitios ácidos-básicos se espera tener una buena selectividad y alto rendimiento de GVL, ya que se sabe la importancia de los sitios ácido-básico para la adsorción del LA para la conversión de GVL. Además el uso de metanol como medio de reacción genera una alta selectividad hacia productos de alto valor agregado y GVL.

Debido a la importancia de los sitios metálicos para que se lleve a cabo la reacción de hidrogenación de LA a GVL, es importante la óptima dispersión níquel al soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$  por el método de suspensión se espera que con la modificación del soporte con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se obtenga una dispersión óptima del níquel y a su vez un menor tamaño de partícula teniendo en efecto significativo en la actividad catalítica, teniendo un efecto sinérgico en la conversión de LA a GVL. Se espera que con el depósito de Ru aumenten los sitios metálicos con son los necesarios para la hidrogenación de LA a GVL mejorando la actividad catalítica.

## 1.6 Objetivos

### 1.6.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nanocatalizadores monometálicos de Ni soportados en oxido mixto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$  y estudiar sus propiedades de hidrogenación en la producción de  $\gamma$ -valerolactona a partir del ácido levulínico.

### 1.6.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$  con 1, 3 y 5 % en peso de  $\text{WO}_3$  y relación  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  1/1, por el método sol-gel a pH básico.
2. Sintetizar el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$  con 1, 3 y 5 % en peso de  $\text{WO}_3$  y relación  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  1/1, por el método sol-gel a pH ácido.
3. Caracterizar por métodos fisicoquímicos los soportes sintetizados.
4. Sintetizar los catalizadores con 10 % en peso de Ni soportado en los óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ .
5. Caracterizar por métodos fisicoquímicos los monometálicos sintetizados.
6. Adicionar el Ru al catalizador monometálico a una relación molar de 10/1 con respecto al Ni por el método de la recarga.
7. Evaluar los materiales sintetizados en la producción de  $\gamma$ -valerolactona (GVL) a partir de ácido levulínico.

## 2 Desarrollo experimental

### 2.1 Síntesis de los soportes $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $WO_3$

El método que se utilizó para la síntesis del soporte  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $WO_3$  fue el método Sol-Gel a pH 3 y pH 9 utilizando ácido acético [ $CH_3COOH$ ] e hidróxido de amonio [ $NH_4OH$ ] para ajustar el pH respectivamente. La síntesis se realizó en medio acuoso, usando como de disolvente 1-butanol [ $CH_3-(CH_2)_3-OH$ ] y 2-butanol [ $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ ] con agua ultra pura que se lleve a cabo la hidrolisis entre el butóxido de titanio [ $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ ], tri-sec-butoxido de aluminio  $Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$  (97% Aldrich). La relación molar agua/alcohol fue 1/8 en volumen y alcóxido/agua fue 1/16. La mezcla alcohol/alcóxido se agregó en un matraz de 3 bocas a una agitación constante hasta alcanzar una mezcla homogénea. Una vez homogeneizada la mezcla, se adiciono el agua lentamente durante 3 h. El pH del agua se ajustó a un pH 3 y un pH 9 usando ácido acético e hidróxido de amonio donde se agregó la sal de metatungstano de amonio hidratado  $((NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O)$  hasta disolver completamente. Terminada la adición, se dejó con agitación durante 24 a una temperatura de 80 °C. Una vez el formado el gel se extrajo el disolvente en un rotavapor a 80 °C y se dejó secando en una estufa a 120 °C durante 48 horas. Finalmente se calcino a 500 °C con una rampa de 2 °C/min como se muestra en la figura 1. En la **Tabla 3** se presentan los nombres claves de los soportes con la cantidad de porcentaje de  $WO_3$  en cada uno de ellos.

**Tabla 3.** Soportes sintetizados y nombre claves.

Muestra	Tungsteno % peso
ATW1 A	1
ATW3 A	3
ATW5 A	5
ATW1 B	1
ATW3 B	3
ATW5 B	5

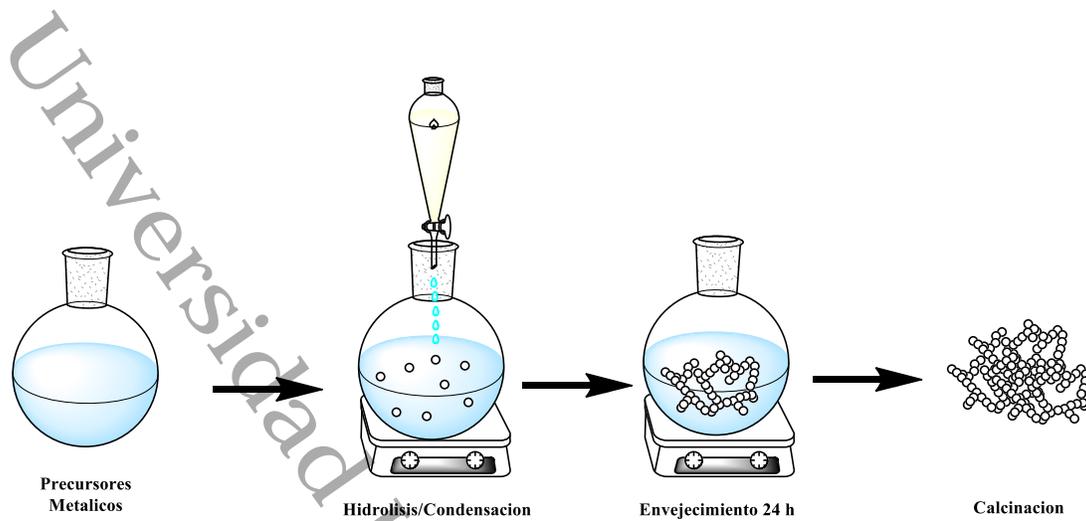


Figura 1. Preparación del soporte ATW por el método Sol-Gel.

### 2.1.1 Preparación de los catalizadores Monometálicos

Una vez sintetizados los óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$  a pH ácido y básico sirvieron como soporte para depositar Ni metálico.

El depósito de Ni en un 10% en peso se realizó por el método de “Recarga suspendida<sup>[126]</sup>” es una variante del método de la recarga o “Surface redox<sup>[127]</sup>”. El soporte se calentó en una atmosfera reductora con flujo de hidrógeno a una rampa de 2 °C/min hasta llegar a una temperatura de 300 °C donde se mantuvo por 1 hora, posteriormente se enfrió el soporte hasta una temperatura de 25 °C y se cambió el flujo de hidrógeno por nitrógeno con la intención de remover el hidrógeno fisisorbido sobre la superficie del soporte durante 30 minutos. Se incorporó la cantidad de níquel en la solución acuosa  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , se realizaron los cálculos para depositar 10% de níquel respecto al soporte. Se mantuvo con flujo de Nitrógeno por 10 min, posteriormente se mezcló con el soporte con flujo de nitrógeno con el objetivo de tener una mezcla homogénea. Pasando 30 min se cambió el flujo por nitrógeno por hidrógeno. Se llevó a una temperatura de 80 °C y se mantuvo por 12 h con el objetivo de evaporar el agua. Finalmente, la reducción del material se llevó a cabo en una atmosfera reductora de hidrógeno con flujo de 90 mL/min con una rampa de 2 °C/min hasta alcanzar los 450 °C por 4 horas ver Figura 2. En la **Tabla 4** se encuentran los nombres claves de los monometálicos con el objetivo de facilitar su identificación.

**Tabla 4.** Nombres claves de Monometálicos de Ni

Muestra	WO3 % peso	Ni % peso
Ni/ATW1 A	1	10
Ni/ATW3 A	3	10
Ni/ATW5 A	5	10
Ni/ATW1 B	1	10
Ni/ATW3 B	3	10
Ni/ATW5 B	5	10

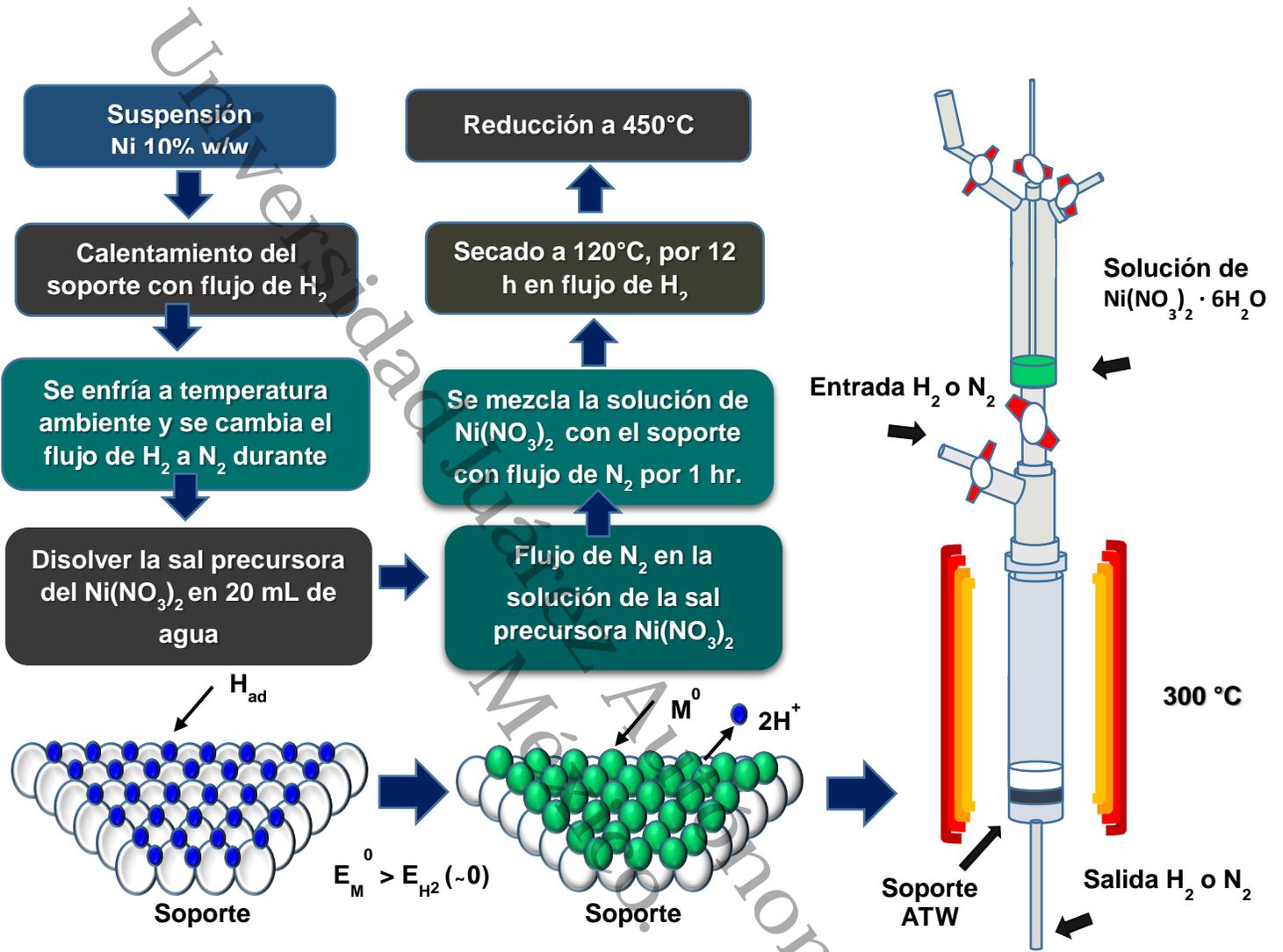


Figura 2. Esquema de método de la recarga.

### 2.1.2 Preparación de los catalizadores Bimetálicos

Una vez preparados el monometálico de Ni/ATW sirvieron como catalizador para incorporar Ru.

El depósito de Ru con una relación (Ni:Ru) 10:1 en molar se realizó por utilizando el método de "Recarga o Surfase redox". El monometálico se calentó en una atmosfera reductora con flujo de Hidrogeno a una rampa de 2° C/min hasta llegar a una temperatura de 300 °C donde se mantuvo por 1 hora, posteriormente se enfrió el soporte hasta una temperatura de 25 °C y se cambió el flujo de Hidrogeno por Nitrógeno con la intención de remover el hidrogeno fisisorbido sobre la superficie del soporte durante 30 minutos. Se incorporó la cantidad de rutenio en la solución acuosa de HCl a 0.1 M  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  para disolver de manera eficiente la sal de Ru, se realizaron los cálculos para depositar una relación molar 1:10 de Ru respecto al Ni. Se mantuvo con flujo de Nitrógeno por 10 min, posteriormente se mezcló con el soporte con flujo de nitrógeno con el objetivo de tener una mezcla homogénea. Pasando 30 min se cambió el flujo por nitrógeno por hidrogeno. Se llevó a una temperatura de 80 °C y se mantuvo por 12 h con el objetivo de evaporar el agua. Finalmente la reducción del material se llevó acabo en una atmosfera reductora de Hidrogeno con flujo de 90 mL/min con una rampa de 2°C/min hasta alcanzar los 450 °C por 4 horas como se muestra en la **Figura 3**. En la **Tabla 5** se encuentran los nombres claves de los bimetálicos con el objetivo de facilitar su identificación.

**Tabla 5.** Nombres claves de Bimetálicos de Ni

Muestra	Relación molar (Ni:Ru)	Temperatura	Ni % peso	Ru % peso
Ni/ATW1 A	1:10	450° C	10	1.6
Ni/ATW5 B	1:10	450° C	10	1.6

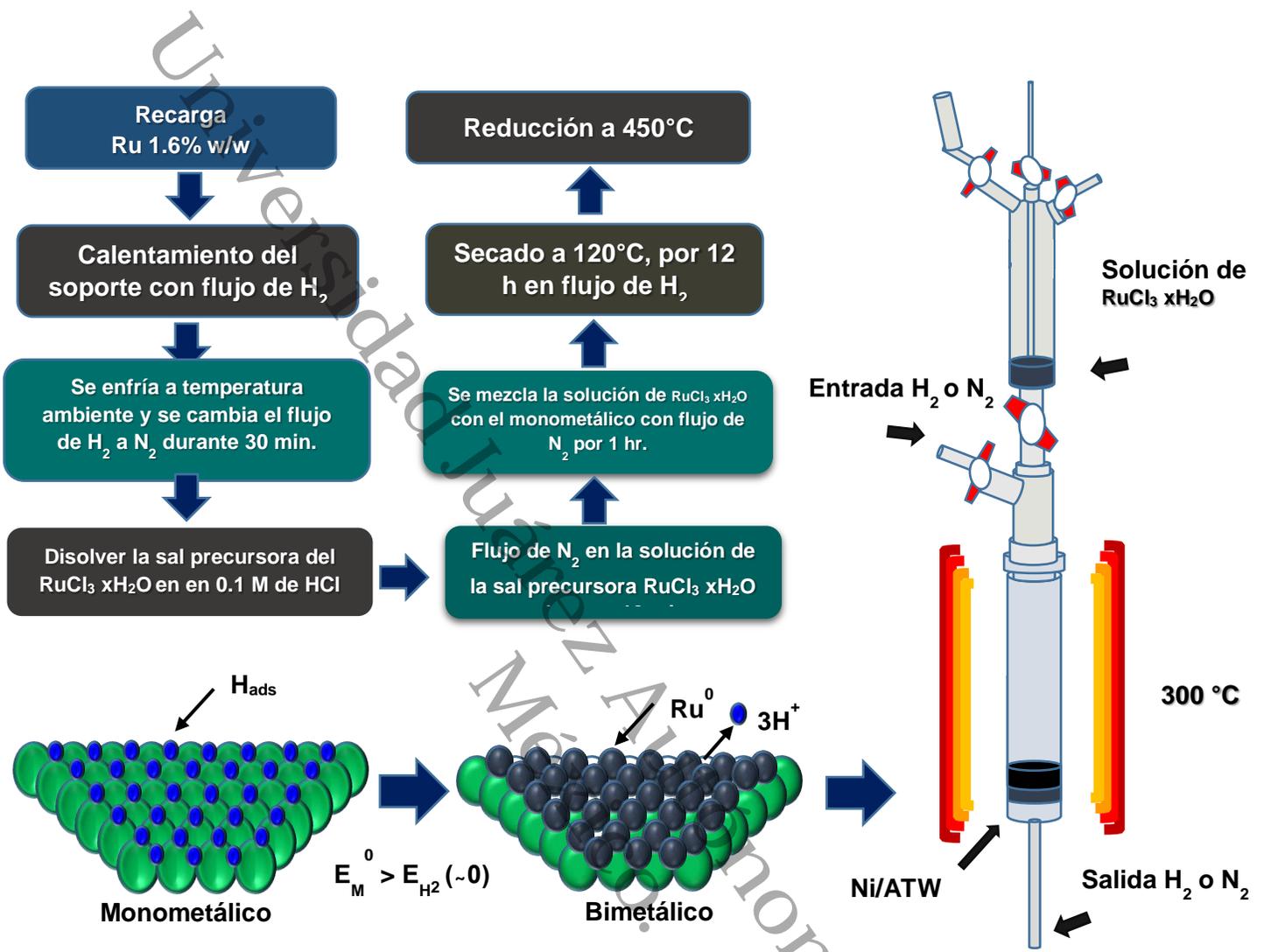


Figura 3. Esquema de método de la recarga.

### 2.1.3 Técnicas de caracterización de los catalizadores sintetizados

#### 2.1.4 TGA-DSC

Es un análisis térmico donde experimenta la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometida a un calentamiento a altas temperaturas en condiciones de flujo de Argón 20 PSI, 10°C/min, desde una temperatura ambiente a 1000 °C, en un crisol de platino en LABSYS EVO TGA/DSC, .

#### 2.1.5 Fisorción de Nitrógeno

La determinación del área específica, diámetro y volumen de poro de los catalizadores se realizó por la técnica de fisorción de N<sub>2</sub>. Se realizó en un equipo de medición de áreas superficiales, marca MICROMERITICS TRISTAR 3020 II a 77 K (-196 °C). Se pesó una muestra de 0.1 g y se desgasifico 3 horas a 300°C para la eliminación de impurezas. Se efectuaron determinaciones de área específica (Sg) empleando el método B.E.T. (Brunauer, Emmet, &Teller,), volumen de poros (Vp) y distribución de diámetro de poros (DTP) por el método BJH.

#### 2.1.6 Difracción de Rayos X DRX

Con esta caracterización se identificó los planos y fases cristalinas, se empleó un difractor de rayos X, marca Rigaku Miniflex, usando como fuente de radiación Cu K $\alpha$ , a  $\lambda=1.790307$  Å; 30kV y 15 mA. Para el cálculo del tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer, las ecuaciones se muestran a continuación:

$$D = \frac{0.90 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde D es el tamaño de cristal en nm,  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de radiación de Cu (1.5406 nm),  $\beta$  es el ancho a la altura media de pico (FWHM) en [radianes] y  $\theta$  es el ángulo de Bragg en [radianes].

#### 2.1.7 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se realizó en un Microscopio Reinshaw In-Via Raman equipado con un microscopio Leica DM LM que utiliza un láser de diodo HPNIR de 633 nm como fuente de excitación. Los espectros Raman se recolectaron con un detector de matriz CCD en la región de 100–2000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y tiempo de adquisición de 120 s.

#### **2.1.8 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)**

La espectroscopia infrarroja es una técnica para la detección de grupos funcionales a través de absorción de la radiación, las moléculas vibran a frecuencias específicas en respuesta a la interacción de la luz con el material. Esta técnica permite obtener espectros de sólidos, líquidos. Se utilizaron pastillas de KBr como blanco, el espectrofotómetro utilizado es un modelo IR Affinity-1 (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer), Serial No. A21375003111CZ, 120 V~50/60 Hz 150 VA.

#### **2.1.9 Espectroscopia UV-Vis**

Con el objetivo de observar las interacciones electrónicas presente en los catalizadores, La caracterización por UV-Vis se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis marca Varían Modelo Cary 300, el cual tiene un intervalo de 900 a 190 nm con accesorio de reflectancia difusa (una esfera de integración acoplada). El compuesto que se utilizó como referencia fue el  $\text{BaSO}_4$  con el 100% de reflectividad

#### **2.1.10 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)**

El análisis de TEM se realizó utilizando un JEM-2100 (JEOL, Japón) que opera a un voltaje de aceleración de 200 kV. El polvo se sónico en isopropanol para asegurar una dispersión homogénea. Se depositó una pequeña gota sobre las películas de carbono en una rejilla de cobre de malla 200, que se introdujo en la cámara de análisis de TEM después de la evaporación completa del disolvente.

#### **2.1.11 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

Se utilizó para adquirir las imágenes de superficie de materiales sintetizados en este proyecto de investigación, el microscopio electrónico SEM JEOL JSM-6010LA de alto vacío con detector de energía dispersa EDS. Se colocaron muestras de polvo en cinta de carbón conductor en un soporte de aluminio y se escaneo una muestra de voltaje acelerado de 20 KV; se desarrolló un análisis elemental semicuantitativo para oxígeno, titanio y zirconio; las imágenes adquiridas se procesaron con el software InTouchScope.

### **2.1.12 Reducción a Temperatura programada de H<sub>2</sub>**

La reducción a temperatura programada de hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>) de los catalizadores monometálicos se realizó en un equipo Bel Japan Belcat-B equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Los experimentos se realizaron empleando 50 mg de catalizador reducido una celda, se le dio un tratamiento térmico con argón durante una hora a 400 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de argón de 50mL/min. Se enfrió a temperatura ambiente y se pasa un flujo de la mezcla 5% H<sub>2</sub>/95% Ar. Los termogramas de TPR se registraron utilizando una rampa de calentamiento a 10 °C/min hasta llegar a 50 a 900 °C con una velocidad de flujo de 10 mL/min.

### **2.1.13 Desorción a Temperatura Programada de H<sub>2</sub>**

Los TPD-H<sub>2</sub> de los catalizadores monometálicos se realizó en un equipo se llevó acabo en un equipo Bel Japan Belcat-B equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Los experimentos se realizaron empleando 50 mg gramos de catalizador reducido una celda de cuarzo en forma de U, un tratamiento térmico con argón durante una hora a 400 °C empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de Argón de 50mL/min. Después, se enfría a temperatura ambiente y se pasa un flujo de la mezcla 2.5% H<sub>2</sub>/97.5% Ar. El análisis de TPD-H<sub>2</sub> inicia utilizando argón a una rampa de calentamiento a 10 °C/min de 25°C a 550 °C con una velocidad de flujo de 10 mL/min.

#### **2.1.14 Espectroscopia Foto electrónica de rayos X (XPS)**

Los espectros XPS de las muestras se registraron utilizando un espectrómetro SPECS® con un analizador de energía hemisférico PHOIBOS® 150 WAL con resolución angular (<0.5 grados), equipado con un XR 50 X-RAY Al-Ray y  $\mu$ -FOCUS 500 X-Fuentes de monocromador de rayos (línea de excitación de Al). Para proteger la muestra fresca y gastada del contacto con el aire, la muestra se transfirió a la cámara XPS sin exponerla al aire (utilizando una cámara XPS móvil bajo Ar). Se utilizó como referencia la energía de enlace de C 1s (284,8 eV). Las energías de unión ( $B_E$ ) y las intensidades para la cuantificación química se determinaron después de restar un fondo de tipo Shirley de los espectros de fotoemisión utilizando el software XPS peak 4.1

#### **2.1.15 Espectroscopia infrarroja de piridina**

Se analizaron las muestras sólidas por FTIR utilizando piridina como molécula sonda para determinar las propiedades ácidas de las muestras antes mencionadas siguiendo el método según el cual, las muestras son analizadas en forma de pastillas autoformadas, sometidas previamente a la activación in situ con vacío a 400 °C antes de adsorber la piridina.. Todos los análisis se llevaron a cabo en un equipo marca NICOLET FTIR modelo Magna 560 con resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 50 barridos, y detector DTGS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

**Soporte**

**$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$**

### 3 Resultados y Discusiones

#### 3.1.1 Resultados de los Soportes $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $WO_3$

#### 3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA-DSC) sin tratamiento térmico.

Con el objetivo de conocer la estabilidad térmica en función de la temperatura de los soportes  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $WO_3$  que fueron preparados a pH ácido y alcalino se realizó el análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido TGA-DSC. En la Figura 4 se presenta los resultados de los soportes preparados a pH ácido y básicos, todos los materiales presentaron un pico endotérmico a 100 °C relacionado con evaporación de agua fisisorbida en el soporte de aproximadamente del 10% la cual se muestra en la curva TGA. La mayor pérdida de materia se da en un intervalo de 200 a 480 °C que corresponde cerca del 20% en peso, esta pérdida se relaciona principalmente con la descomposición de materia orgánica proveniente de los alcóxidos, alcoholes o agua de cristalización atrapada entre la red porosa del soporte eliminada por una pirolisis. Alrededor de los 310 °C se observa por DSC un pico exotérmico que se relaciona con la deshidroxilación de grupos -OH con menor interacción en la superficie del soporte y la formación del óxido mixto, lo que explicaría la ganancia de peso por la adsorción de agua o grupos hidroxilos.

Otro pico exotérmico puede ser observado a 480 °C de acuerdo con literatura [128] corresponde a la formación de la estructura cristalina de la fase de gamma-alúmina que se forma entre 400 °C y 700 °C; el pico exotérmico en 500°C corresponde a la fase anatasa de acuerdo a trabajos previos realizados utilizando óxidos puros [120]. Es posible que la cantidad de aluminio inhibe el crecimiento de la fase anatasa lo cual se corrobora por difracción de rayos X.

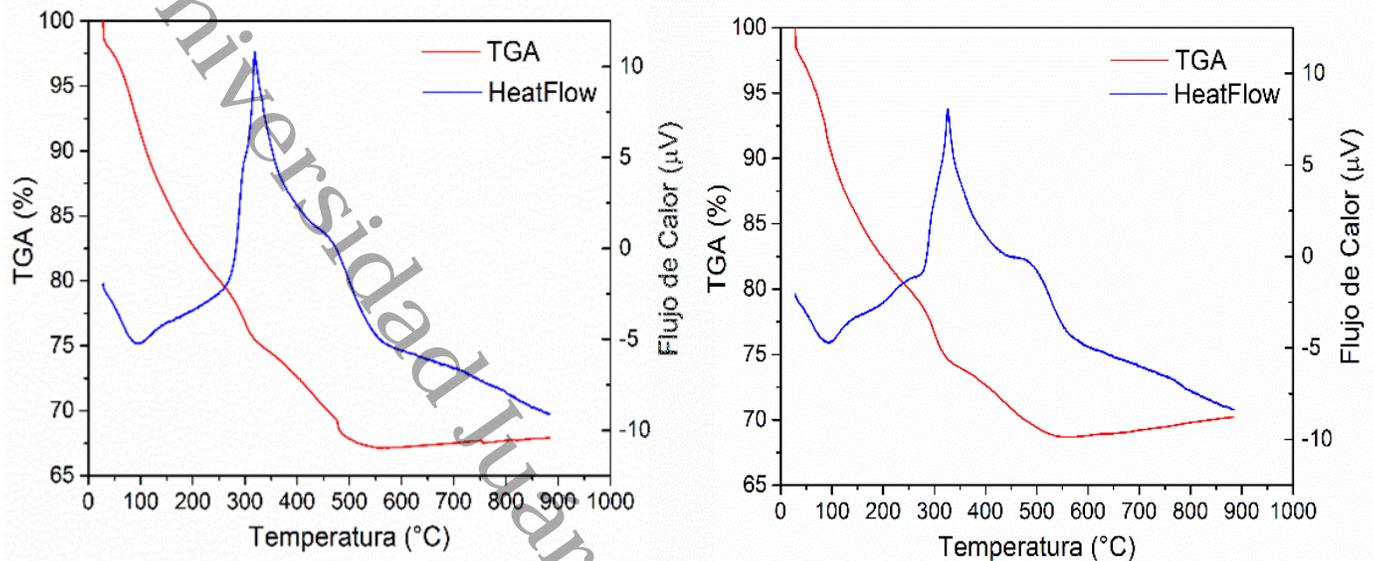
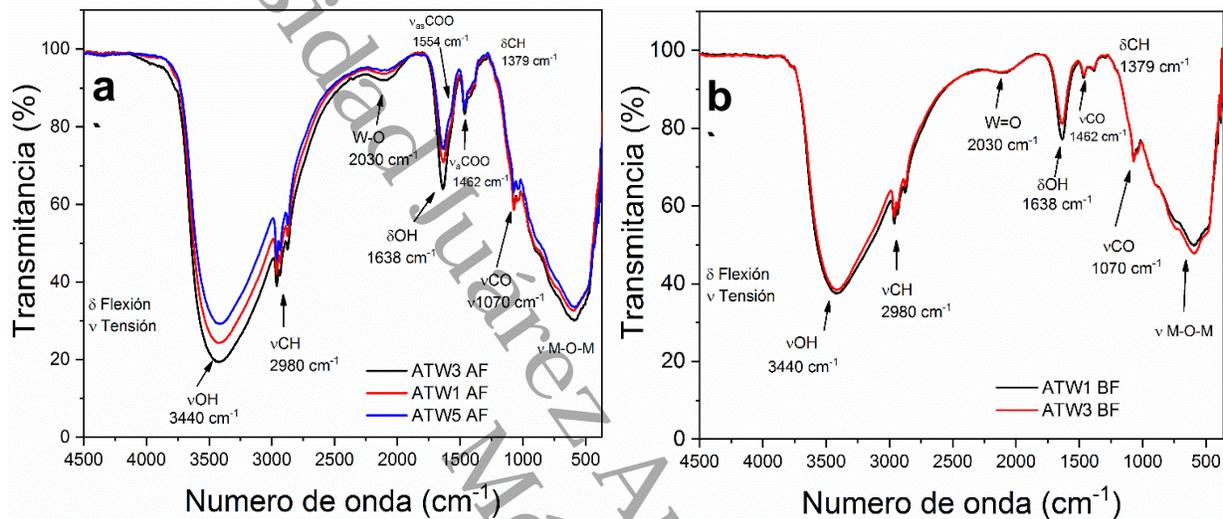


Figura 4. TGA-DSC a) ATW1 A y b) ATW1 B

En la Figura 4b muestra a los materiales que se preparados bajo un pH alcalino, al igual que los soportes ácidos, presentaron un comportamiento similar un pico endotérmico a una temperatura de 100 °C atribuido a la eliminación de agua fisisorbida que corresponde aproximadamente al 10% en peso como se puede apreciar en la curva TGA. Otro pico endotérmico que se relaciona con la eliminación de materia orgánica se puede observar a 290 °C este pico no se observó en el soporte ácido puede deberse al catalizador de condensación debido al residuo de materia orgánica le cuesta ser eliminada de soporte a diferencia que los materiales preparados de pH ácido. Al igual que los soportes ácidos se observa a 480 °C y 700 °C la formación de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y fase anatasa TiO<sub>2</sub>. También se observa una pequeña ganancia de peso, este hecho se puede atribuir a la adsorción de agua o carbón generado por la descomposición de materia orgánica.

### 3.1.3 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

A continuación en la **Figura 5** se muestran los soportes ATW se analizados después del tratamiento térmico a 120 °C para estudiar la naturaleza de los enlaces hidroxilos tanto en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{WO}_3$ , así como las especies superficiales presente antes del tratamiento térmico a 500 °C.



**Figura 5.** FT-IR de los soportes a) ATWA y b) ATWB.

Los soportes preparados bajo el método sol-gel, mostraron señales correspondientes a trazas de alcanos en 2980  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_2$ ), 1462  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_2$ ), ( $\delta\text{CH}_3$ ) 1379  $\text{cm}^{-1}$  y ( $\nu\text{C-O}$ ) 1070  $\text{cm}^{-1}$  [129-131]. Estas señales corresponden a los Butóxido y alcoholes utilizados en la síntesis del soporte, que alcanzaron a reaccionar completamente durante la síntesis. Tuvieron un tratamiento térmico a una temperatura de 120 °C, con el objetivo de eliminar los residuos (solvente y agua fisisorbida) dentro de los poros del material; a pesar del tratamiento térmico los residuos orgánicos de los precursores aún se encontraron presente como se mencionó anteriormente.

Los soportes ATW A y ATW B, presentaron 2 bandas características de los óxidos, presentaron 2 bandas muy definidas en 1638  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la flexión ( $\delta\text{OH}$ ) de agua fisisorbida dentro de los poros de los soportes [131-133] y en el rango

de 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  es debido a la tensión de ( $\nu\text{OH}$ ) derivados de los alcóxidos y grupos hidroxilos presente en la superficie del soporte. Se ha informado que la banda alrededor de 3430  $\text{cm}^{-1}$  [134] se debe a grupos hidroxilos presente en la superficie de pseudo bohemita y bohemita, esto podría deberse al recubrimiento de la especie Al, debido a las diferentes velocidades de los alcóxidos. Por otro lado, las bandas correspondientes a  $\text{NH}_4^+$  debido al precursor del W se encuentran en 3300  $\text{cm}^{-1}$ , 3030  $\text{cm}^{-1}$  y 1400  $\text{cm}^{-1}$  [135], sin embargo, en nuestros soportes ATW, las bandas de  $\text{NH}_4^+$  se encuentran traslapadas por los grupos hidroxilos y alcoxi.

Los soportes ATW A donde se utilizó  $\text{CH}_3\text{COOH}$  como aditivo, generan complejos durante el proceso de hidrolisis/condensación, donde grupo acetato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  pueden actuar como ligando bidentado o monodentado, esta coordinación puede modificar el número de coordinación de los cationes insaturados  $\text{M}^+$  de acuerdo a Escobar *et al.* [136]. En la **Figura 5 a)** se observan bandas que están relacionados con ligandos de grupos acetatos, la banda en 1462  $\text{cm}^{-1}$  tensión simétrica  $\nu_a$  ( $\text{COO}$ ) y la banda en 1554  $\text{cm}^{-1}$  con tensión asimétrica; estos 2 picos en 1462  $\text{cm}^{-1}$  y 1554  $\text{cm}^{-1}$  tiene una de separación de ( $\Delta\nu \sim 92 \text{ cm}^{-1}$ ), lo que sugiere que el grupo acetato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  actúa como un ligando bidentado quelante [137, 138] únicamente, las bandas en 1000  $\text{cm}^{-1}$  sugieren la coordinación de grupos acetatos con Ti-Al-W (M-O-C) [138], estas parecen ser más intensas en los soportes ATW A respecto a los soportes ATW B; esto podría deberse a la unión de ligandos acetatos y grupo alcoxi en los soportes ATW A. Por otro lado, no se observan bandas en  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  y en  $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$  la separación de ( $\Delta\nu \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ) que pudieran sugerir grupos acetato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  como un ligando monodentado, como en trabajos hechos por Colomer *et al.* [139]. En la región espectral baja que corresponde 1000-400  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas que corresponde a los enlaces ( $\nu\text{M-O-M}$ ) en donde a 640  $\text{cm}^{-1}$  y 510  $\text{cm}^{-1}$  se muestra la banda del enlace Ti-O [140], en la región de 500-750  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a las especie  $\text{AlO}_6$  coordinación octaédrica, mientras la banda a alrededor de 1000-890  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a  $\text{AlO}_4$  tetraédrica de la fase pseudo-bohemita [134] y en 960-800 la banda de tensión de (W-O) [140], el sobretono en 2030  $\text{cm}^{-1}$  (W=O) [141, 142] lo indicaría la existencia de una vibración simple producida por un enlace, estas bandas se identificaron en ambos soportes ATW A y ATW B.

En contraste los soportes ATW B **Figura 5 b)** a diferencia de los soportes ATW A, estos solo presentaron señales correspondiente a trazas de carbono de los precursores utilizados en  $2980\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}$ ),  $1462\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}$ ), ( $\delta\text{CH}$ )  $1379\text{ cm}^{-1}$  y ( $\nu\text{CO}$ )  $1070\text{ cm}^{-1}$ , así como flexión de grupos hidroxilos  $1638\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{OH}$ ) de protones de agua adsorbida y tensión de grupos hidroxilos en  $3440\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$ ); la banda a  $\text{NH}_4^+$  en  $3200\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  de los residuos del precursor del tungsteno y del catalizador de condensación, no se pudo identificar debido al traslape de los grupos hidroxilos. La ligera disminución de las bandas asignado a grupos hidroxilos podría deberse al  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se he informado que modifica la velocidad de condensación lo que podría permitir una mejor homogenización de los alcóxidos presente, por lo que el Al estaría menos expuesto en la superficie del soporte ATW B, respecto al soporte ATW A.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

### 3.1.4 Espectroscopia infrarroja (FT-IR) con tratamiento térmico a 500°C.

Los soportes calcinados a 500 °C ATW A y ATW B fueron analizadas por espectroscopia infrarroja FT-IR para observar el cambio en la estructura superficial una vez realizado el tratamiento térmico a 500 °C/12 h. En la Figura 6 se muestran soportes de referencia sin tungsteno AT A y AT B, se observa 2 bandas principales correspondientes a grupos hidroxilos; una banda en 3440  $\text{cm}^{-1}$  asociada al estiramiento de grupos hidroxilos ( $\nu\text{OH}$ ) superficial y otra en 1638  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{OH}$ ) vibraciones de flexión del grupo hidroxilo asignada al agua adsorbida [143].

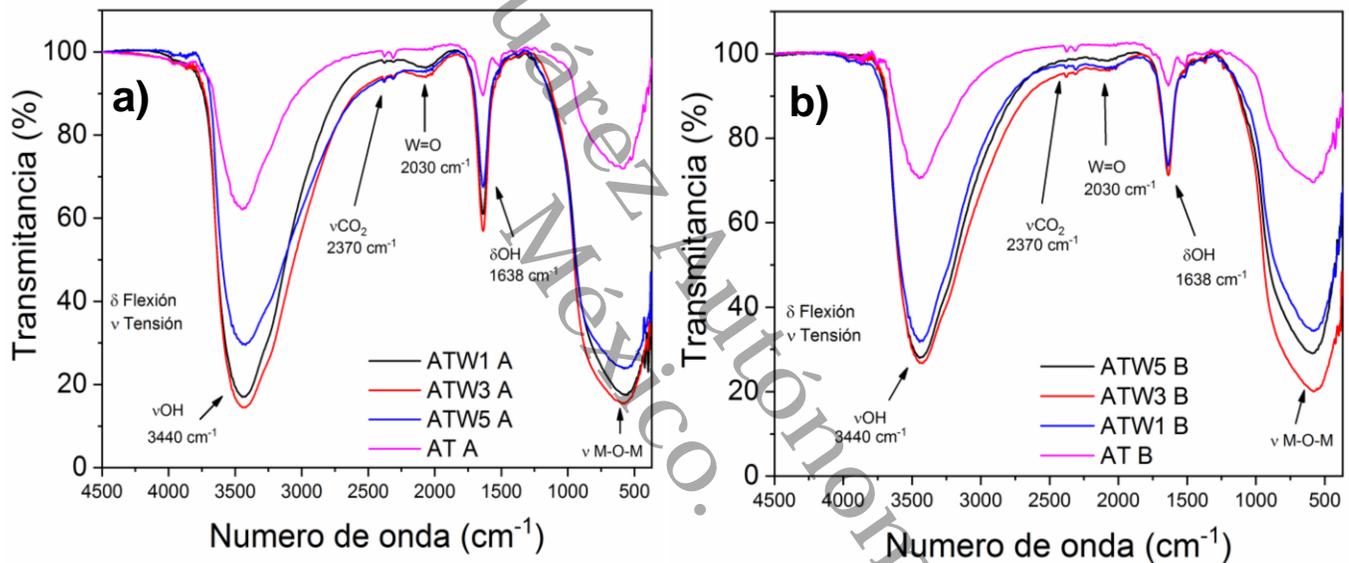


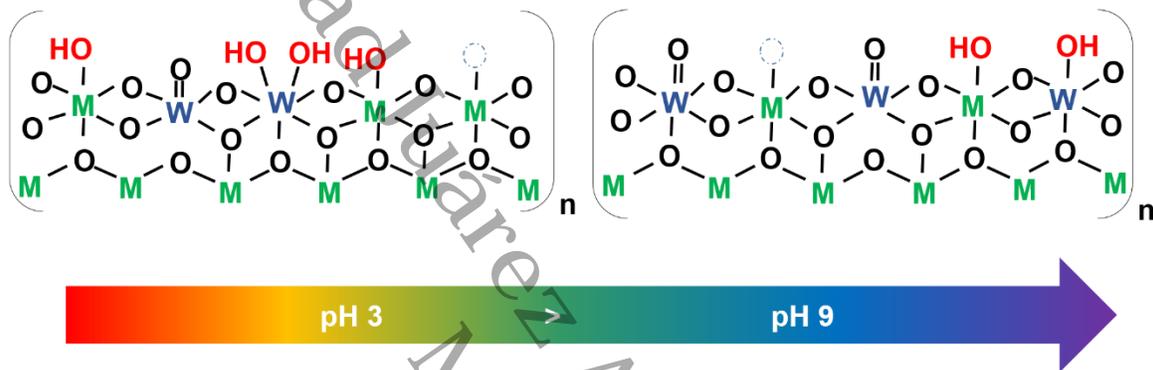
Figura 6. FT-IR de los soportes a) ATWA y ATWB.

En los soportes ATW A y ATW B que contienen tungsteno en 1%, 3% y 5% se observa una modificación en las bandas correspondientes a los grupos hidroxilos, con la incorporación del tungsteno, aumentando la intensidad de las bandas de los en 3440  $\text{cm}^{-1}$  y 1638  $\text{cm}^{-1}$  de grupos hidroxilos, estas bandas de acuerdo a Mehemoood *et al.* [144] son asociadas a las vibraciones de grupos OH atribuido a enlaces hidroxilo de tungsteno (W-OH) esto fue más evidente en los soportes preparados a pH 3 respecto a los pH 9 (ver Figura 7). Esto podría deberse a la interacción del W en la red, creando enlaces con Ti-O-W, Al-O-W; se ha informado

que el uso de un agente quelante como el ácido acético modifica la esfera de coordinación de los cationes  $M^+$ , aumento de la carga positiva en la superficie del soporte, generando mayor interacción de  $WO_4^{2-}$  creando enlaces M-O-M por los cationes  $M^+$  insaturados. Esto genera un aumento en la población de grupos (OH), lo que explicaría el aumento de las bandas correspondientes a grupos (OH) respecto a los soportes AT A, AT B y ATW B. Por otro lado, con  $NH_4OH$ , la superficie se encuentra cargada negativamente lo que generaría un repulsión de algunas especies  $WO_4^{2-}$  dichas especies permanecen en la solución, depositándose sobre los poros una vez evaporada la solución lo que generaría un cambio morfológico esto se hablara más a fondo en la **sección 3.1.8**.

El aumento en la intensidad de la banda de  $1000-300\text{ cm}^{-1}$  es ancha e intensa después del tratamiento térmico, debido a la contribuciones de diferentes vibraciones de enlace; esta zona del espectro, está asociada al estiramiento ( $\nu_{M-O-M}$ ), el aumento de la intensidad de esta banda, podría deberse a la generación de nuevos enlace lo que confirma la interacción de tungsteno en forma de óxido ( $WO_3$ ) en la red del óxido mixto  $Al_2O_3-TiO_2$  formando un nuevo oxido  $Al_2O_3-TiO_2-WO_3$ . De acuerdo con Zhecheva *et al.* [145] el aumento de la intensidad podría deberse a las bandas en  $845\text{ cm}^{-1}$  y  $940\text{ cm}^{-1}$  con coordinación tetraédrica que son típica de vibraciones asimétricas y simétricas de grupos  $WO_4^{2-}$ . Es notable como la banda en  $1000-890\text{ cm}^{-1}$  asignado a enlaces con coordinación tetraédricos  $AlO_4$  y  $750-500\text{ cm}^{-1}$  a enlaces con coordinación octaédrica  $AlO_6$ , se encuentra cerca de las bandas de  $WO_4^{2-}$ , esto sugiere que el grupo  $WO_4^{2-}$  se encuentra unido a Al, el sobretonó en  $2030\text{ cm}^{-1}$  indica que esta especie tiene en su estructura un enlace doble ( $W=O$ ) la falta de múltiples banda cerca del sobretonó [141]. La banda de  $TiO_2$  se encuentra en  $640-510\text{ cm}^{-1}$ , por lo que la banda ancha e intensa se debe como se mencionó anteriormente a la contribuciones de diferente vibraciones de enlaces M-O-M ( $M= Ti, Al$  y  $W$ ). En el caso de los soportes ATW B al usar  $NH_4OH$  se puede observar una señal menos intensa en la banda de  $1000-300\text{ cm}^{-1}$  debido a una menor interacción del tungsteno, posiblemente debido a la precipitación de las especies lo que disminuye el grado de interacción, esto discutirá más a fondo por la técnica XPS.

Cabe resaltar que después del tratamiento térmico a 500 °C las bandas correspondiente a trazas de carbono no se observan, esto es consistente con análisis TGA-DSC, donde la mayor pérdida de masa ocurrió en un rango de 200-450 °C por lo que se necesita una temperatura mayor a 450 °C para eliminar toda materia orgánica residual presente en el material; solo se observa un banda en  $2370\text{ cm}^{-1}$  [146] que corresponde a la adsorción de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 7.** Esquema de grupos hidroxilos en relación al pH (M= Al, Ti o W) [147].

### 3.1.5 Espectroscopia Raman

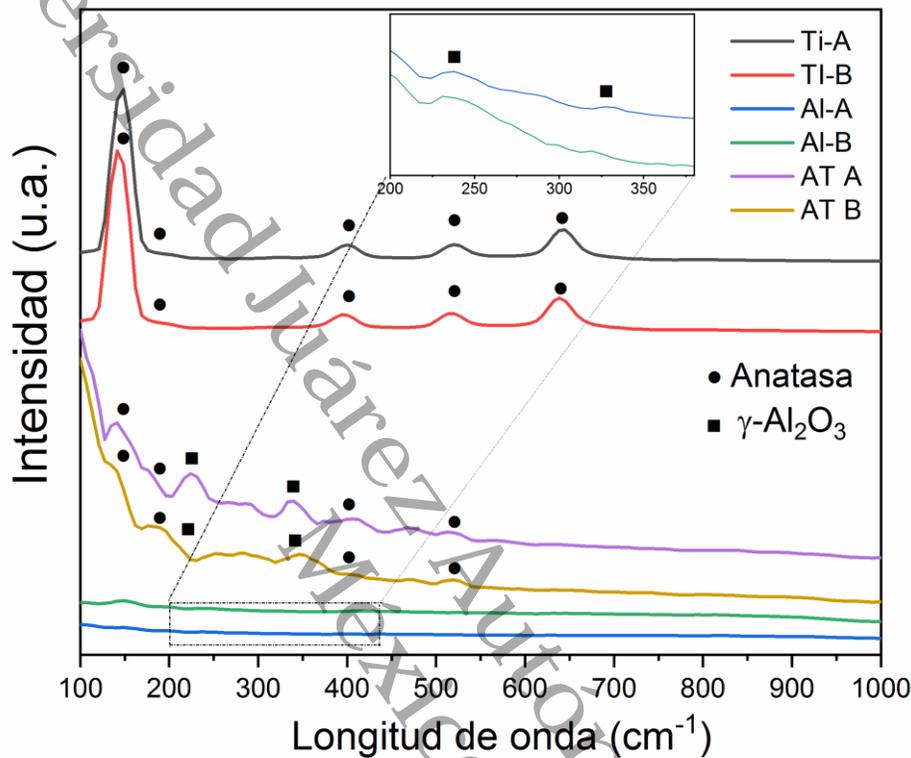
La técnica espectroscopia Raman se utilizó para determinar la estructura de cristalina, este tipo de espectroscopia vibracional que proporciona información clave de cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación.

Los espectros Raman obtenidos de los óxidos puros como referencias  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y así como su mezcla sin tungsteno  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  así como solo soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$  con diferente porcentaje de Tungsteno preparados por el método Sol-Gel a pH ácido y básico.

En la **Figura 8**, presenta los espectros correspondientes a los óxidos puros. Para el óxido de aluminio (Al-A y Al-B) en su fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  no presenta un espectro sin ninguna banda definida como se observa en la **Figura 8**, Por otro lado en la región de  $200$ - $400\text{ cm}^{-1}$ , los espectros AT-A y AT-B presentan 2 picos débilmente definidos en  $220\text{ cm}^{-1}$  y  $338\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas se observaron de igual manera, en estudios realizados por Chan *et al.* <sup>[148]</sup> y Obeso *et al.* <sup>[149]</sup> donde obtuvieron un espectro similar con bandas en  $256\text{ cm}^{-1}$  y  $340\text{ cm}^{-1}$  asignado a la fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En la zona de  $400$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  los espectros no exhibe ninguna banda definida que corresponda algún modo vibracional, debido al fenómeno de fluorescencia de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  como ha informado Gangwar *et al.* <sup>[132]</sup>. Para el soporte Ti-A y Ti-A presenta bandas definidas a la fase anatasa en  $143\text{ cm}^{-1}$ ,  $398\text{ cm}^{-1}$ ,  $512\text{ cm}^{-1}$  y  $639\text{ cm}^{-1}$  <sup>[150]</sup>, el pH de síntesis no modifica la estructura de los soportes de  $\text{TiO}_2$ .

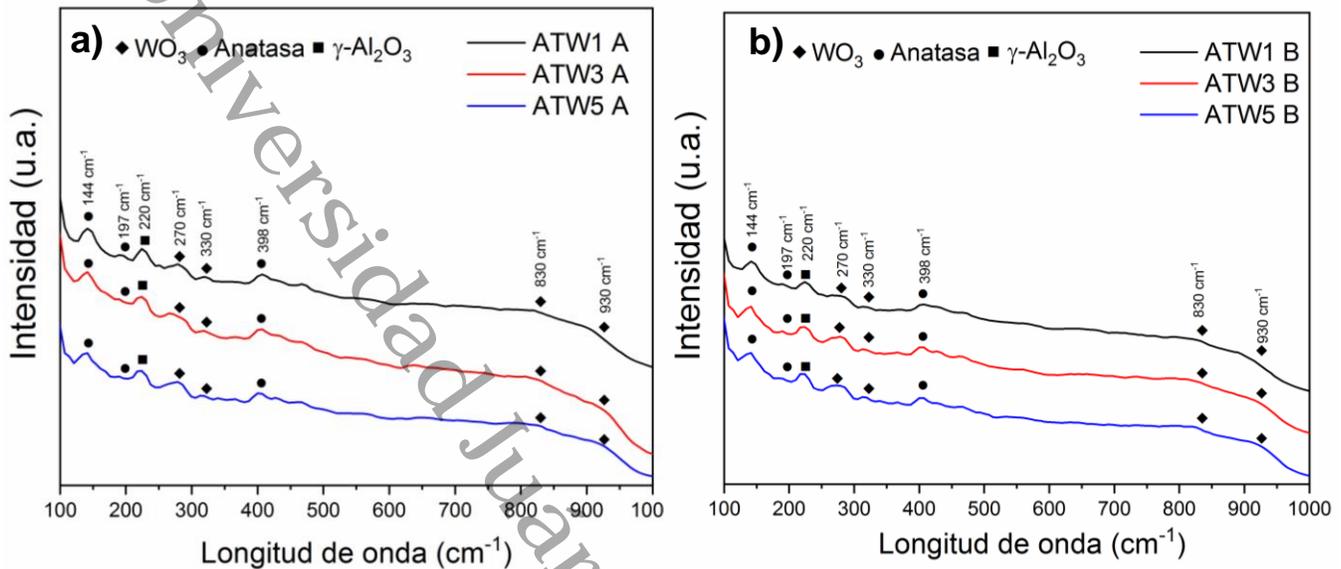
Los resultados de los espectros Raman de los óxidos mixto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ , se observa un efecto por la presencia del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las intensidades en las bandas asociadas a la fase anatasa disminuyen de manera considerable, este hecho puede deberse a un recubriendo parcial de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la fase anatasa  $\text{TiO}_2$  esta hipótesis se explorara más adelante. Resultados similares fueron obtenidos por Gutiérrez *et al.* <sup>[151]</sup> obteniendo una modificación de las bandas de anatasa por el efecto fluorescente que proporciona la fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , modificando la carga de  $\text{TiO}_2$  aumentando la relación por encima del 70% disminuye el efecto fluorescencia. Es

evidente que la baja intensidad de las bandas a los modos vibraciones de la fase anatasa en los soportes AT-A y AT-B por la alta carga del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 8.** Espectros Raman de  $\text{TiO}_2$  (Ti-A, Ti-B),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al-A, Al-B) y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (AT A, AT B).

Con la información obtenida de los espectros Raman de las referencias de los óxidos puros  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y su mezcla  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  podemos analizar los espectros de los soportes con tungsteno. En la **Figura 9** se encuentra los soportes ATW1, ATW3 y ATW5 que con un contenido de tungsteno en 1%, 3% y 5% en peso tanto a pH ácido y básico. Lo resultados mostraron que no hubo modificación en los espectros Raman respecto a la referencia en AT ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ) sin tungsteno.



**Figura 9.** Espectro Raman de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$  a) ATW A y b) ATW B

Los espectros Raman de los soportes ATW A y ATW B de la **Figura 9** muestran resultados similar, a pesar de utilizar diferentes porcentaje en peso de tungsteno (1%, 3% y 5%). La incorporación de tungsteno respecto con el óxido mixto AT A y AT B ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ) sin contenido de tungsteno, contrasta en con la banda ancha localizada en  $800\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas localizadas en esta región, de acuerdo con trabajos realizados por Daturi *et al.* [152] son especies de tungsteno mono-oxidadas con un solo enlace  $\text{W} = \text{O}$ , las bandas en  $270\text{ cm}^{-1}$  y  $360\text{ cm}^{-1}$  se debe a modo de vibración simétrico y asimétricos de los enlaces  $\text{W-O-W}$ , estas bandas apuntan a la presencia de enlaces  $\text{W-O-Ti}$  [141].

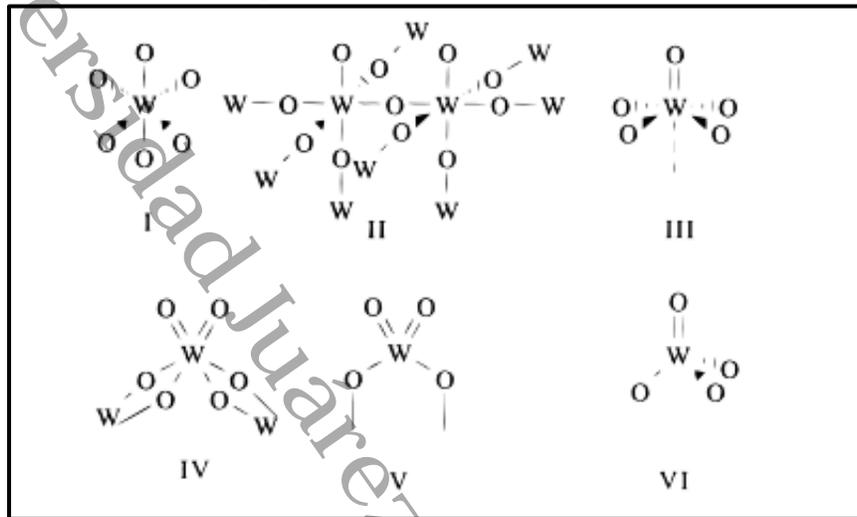
De acuerdo con la literatura cuando se utiliza pH 4, la especies presentes aniónicas  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$  [153] y  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  [154], la especie  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$  presentan bandas en entre  $950\text{ cm}^{-1}$  y  $980\text{ cm}^{-1}$  a pH 3 se esperarían estas especies que interaccionen con el soporte durante el método de síntesis lo que daría lugar a estas bandas. Los soportes ATW B a un pH 9, de acuerdo a literatura, las especies aniónicas presentes son  $\text{WO}_4^{2-}$  que presenta una banda en  $937\text{ cm}^{-1}$ , esta especie se puede polimerizar en  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$  [154, 155]. Los resultados que se encuentran en todos los soportes,

indican vibraciones asimétricas localizadas aproximadamente en  $850\text{ cm}^{-1}$  y simétricas en  $950\text{ cm}^{-1}$  del enlace  $W=O$ , lo que sugiere que  $WO_3$  y  $Al_2O_3$  tienen una interacción, tendiendo a formar  $Al_2(WO_4)_3$  lo que explicaría las banda cerca en  $930\text{ cm}^{-1}$  del estiramiento simétrico del  $W=O$  [156]. Estas 2 bandas, también muestra una banda débilmente en  $800\text{ cm}^{-1}$  de acuerdo a Ramírez *et al.* [157] esta banda se debe al  $WO_3$  cristalino. A diferencia de la referencia AT ( $Al_2O_3$ - $TiO_2$ ), esta banda localizada en esta región no se encuentra, esto podría indicar que las especies de óxido de tungsteno crean un complejo como ha reportado Ostromecki *et al.* [158].

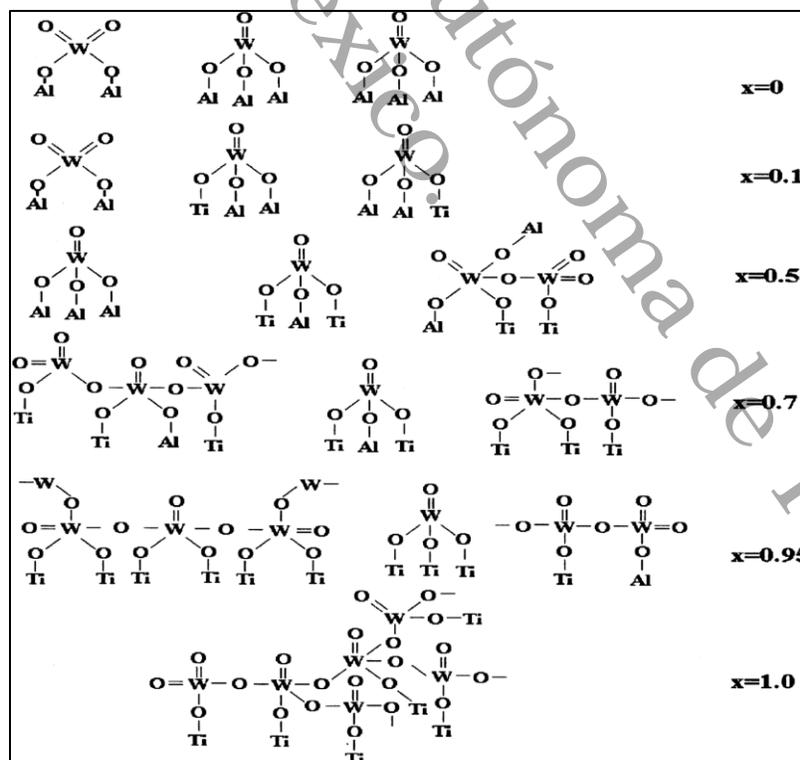
Preferentemente, donde se encuentra la fase  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , ya que los resultados obtenidos por el soporte sin tungsteno, exhibieron el efecto de fluorescencia por la  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Una vez incorporado el tungsteno, la superficie fue modificada en el soporte, es evidente la cobertura del  $WO_3$  sobre la fase  $\gamma$ - $Al_2O_3$  reduciendo el efecto de fluorescencia debido al recubrimiento de  $WO_3$  sobre el  $\gamma$ - $Al_2O_3$  de acuerdo a literatura a porcentajes mayores del 5% en  $WO_3$  se crea una multicapa sobre  $\gamma$ - $Al_2O_3$  [102] al igual que con porcentajes de  $La_2O_3$  [159] de esta manera se presenta un recubrimiento parcial. La banda débil localizada en  $805\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con el estiramiento  $W-O$  de los microcristales de  $WO_3$ ; por otro la banda en  $905\text{ cm}^{-1}$  se asocia con el estiramiento simétrico  $W-O-W$  [154].

De tal manera, el óxidos de tungsteno ( $WO_3$ ) con coordinación tetraédrica ( $WO_4^{4-}$ ) interacciona con  $AlO_6$  con una coordinación octaédrica lo que podría dar a la formación de  $Al_2(WO_4)_3$  [160, 161]. Esta interacción genera un aumento de las bandas de  $3440\text{ cm}^{-1}$  y  $1638\text{ cm}^{-1}$  que pertenecen a grupos OH y la banda localizada en  $1000$ - $500\text{ cm}^{-1}$  asignado a los enlaces  $M-O-M$  confirmando la interacción con M (Al y Ti) en los espectros IR. Como ya se discutió, la falta de multiplicidad en la banda IR localizados en  $1000\text{ cm}^{-1}$  y su sobretono alrededor de  $2000$ - $2030\text{ cm}^{-1}$  indica que las especies de tungsteno tienen una estructura molecular solamente de un enlace doble  $W = O$  mono-oxidadas y no especies di-oxidadas que dan lugar a multibandas [152] como se observó en los espectros IR y Raman. De manera que la ausencia de multiplete, al igual que los resultados IR sugieren que las especies de tungsteno solo existe un enlace doble  $W=O$ , los resultados obtenidos indican un recubrimiento

parcial de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y oxido de tungsteno, en la **Figura 10** muestran las diferentes especies que puede tungsteno, de acuerdo a los resultados en el soporte existe la especie III y IV y en la **Figura 11** se muestra las especies que podría estar presente de acuerdo con carga de titanio-aluminio.



**Figura 10.** Especies de Tungsteno <sup>[152]</sup>.



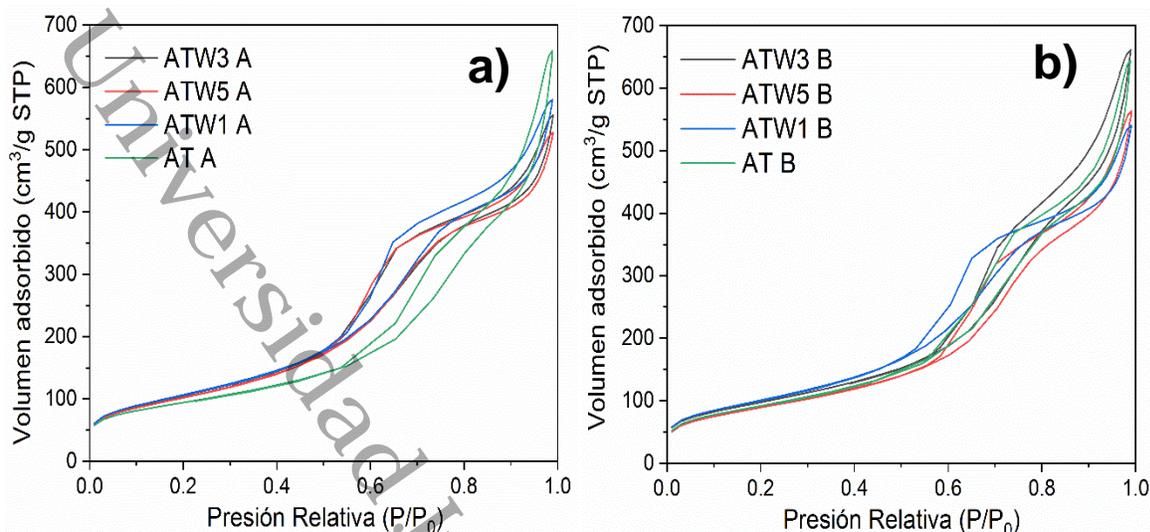
**Figura 11.** Modelo esquemático de las posibles especies presente en las diferentes formulaciones Al-Ti (x) <sup>[157]</sup>

### 3.1.6 Fisisorción de $N_2$

Las propiedades texturales de los óxidos mixtos que se utilizaron como soportes, sintetizados por el método Sol-Gel a pH 3 y pH 9, tratados térmicamente a 500°C se analizaron con la técnica de fisisorción de Nitrógeno, con la cual se calculó el área superficie, tamaño y volumen de poro, permitió conocer de mejor manera las propiedades texturales.

La forma de las isotermas de los soportes se muestra en la **Figura 12**. Todas las isotermas de los soportes ATW A y ATW B, fueron analizadas y presentaron una isoterma tipo IV típicas de materiales mesoporosos (2-50 nm) de acuerdo a la IUPAC [162].

Se observan 2 tipos de histéresis en las isotermas de todos los soportes en ambos métodos de síntesis, debido a la geometría del titanio teniendo un lazo de histéresis H1 ( $P/P_0$ ) de 0.7 indicando el gran tamaño de la entrada de los poros de forma esférica y continua debido a la interacción de  $WO_3$  y  $TiO_2$  como muestran estudios previos [102, 163, 164]. Por otro lado, un lazo de histéresis del tipo H2, representativo de sólidos con poros cilíndricos no uniformes debido a la interacción del  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ , con una forma de cuello de botella [165, 166]; este lazo de histéresis es entre una presión relativa ( $P/P_0$ ) de 0.8-0.9 en los soportes indica la interconexión de poros [167]. Todas las isotermas presentaron un lazo de histéresis en un rango de ( $P/P_0$ ) 0.5-1.0 lo que indica que la síntesis de los materiales ATW A y ATW B son materiales con una estructura mesoporosa [168]. De acuerdo al lazo de histéresis, podemos observar que se pudieron haber generado interconexiones en los poros, esto generalmente ocurre en las etapas de hidrolisis/condensación y la etapa de secado; con la incorporación de tungsteno ocurrido una modificación en la estructura de los poros, disminuyendo el volumen y el diámetro de poro debido a los efectos de pH de síntesis.



**Figura 12.** Isothermas de Adsorción-Desorción de  $N_2$  de los soportes a) ATW A y b) ATW B

De acuerdo a Escobar *et al.* [136] el ácido acético crea complejos con los alcóxidos, debido a la interacción de los grupo acetatos, modificando la esfera de coordinación de los cationes metálicos  $M^+$  ( $M = Al, Ti$  y  $W$ ), creando una interacción mayor entre los cationes por efecto de la generación enlaces  $M-O-M$  debido a los cationes  $M^+$  insaturados. La orientación del crecimiento de las cadenas está relacionado dependiendo el aditivo de síntesis utilizado; Livege *et al.* [169] menciona que cuando se utiliza ácido acético genera especies olimericas, dimericas o trimericas, el crecimiento es de manera lineal, previniendo el crecimiento de una cadena de gran longitud, ya que actúa como un inhibidor en el proceso de polimerización, favoreciendo la formación de gran variedad de especies, debido a que aumenta el tiempo de gelación. Esto genera un óxido con mayor área superficial y poros de menor tamaño cuando se utiliza ácido acético, debido a la formación de un complejo organometálico entre el ion acetato ( $CH_3COO^-$ ) y los iones metálicos de los alcóxidos generando partículas más pequeñas durante la gelación de acuerdo a trabajos previos realizados [119, 120, 170].

En la **Tabla 6**, se observan los resultados obtenidos de los soportes ATW A. El resultado del área obtenida por la referencia AT A fue de  $302 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Una vez que se

incorporó el tungsteno en 1%, 3% y 5% el área superficial aumento hasta un valor de  $386 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ,  $381 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $370 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  respectivamente; es claro que con la adición de tungsteno el área superficial aumenta un 27% debido a la creación de enlaces generados discutidos en la **sección 3.1.3**. Esto indica que durante el método de síntesis hubo una buena homogenización durante la policondesación creando una red tridimensional de los elementos presente, durante la un óxido mixto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ .

**Tabla 6.** Propiedades texturales y área superficial de los soportes ATW A.

Material	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$V_{\text{BJH}} (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	Diámetro de poro promedio (nm)
AT A	302.59	0.92	8.53
ATW1 A	386.91	0.84	5.97
ATW3 A	381.90	0.80	5.94
ATW5 A	370.65	0.76	5.60

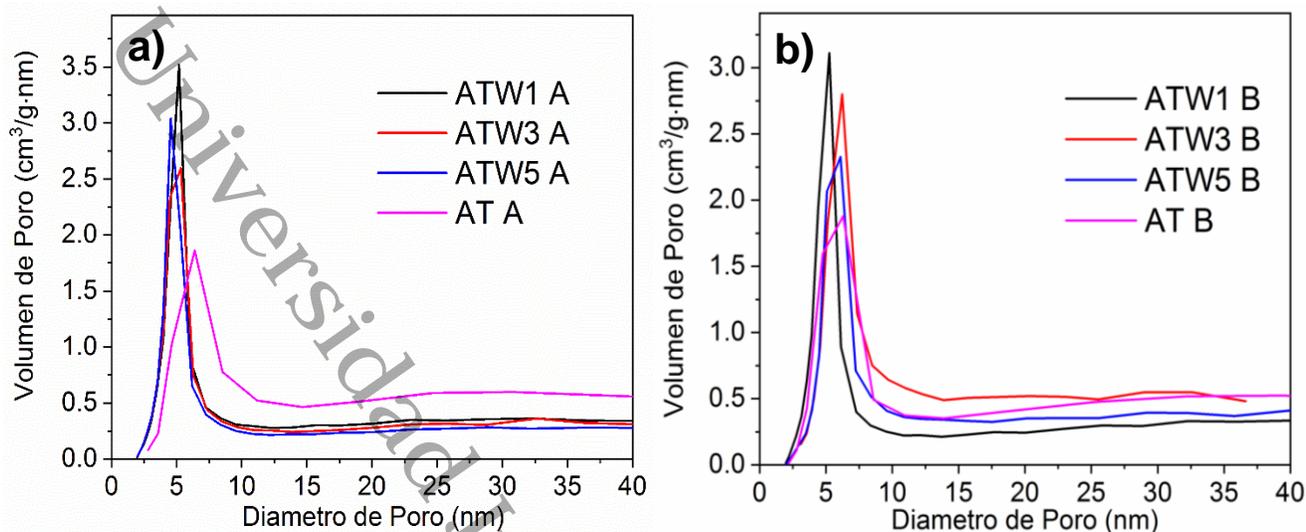
Cuando se utiliza  $\text{NH}_4\text{OH}$  el crecimiento de las cadenas es dirigido hacia la parte central, generando algunos ligando orgánicos enlazados al átomo M debido a una hidrólisis incompleta, esto puede crear especies fuertemente nucleofílicas, lo que genera cadenas de alto grado de entrecruzamiento. Lo que conduce a la obtención de una matriz mesoporosa con volúmenes y poros altos. En la **Tabla 7** se observan los resultados obtenidos del área superficial, volumen de poro y diámetro de poro promedio de los soportes ATW B. El área superficial obtenida de la referencia ATW B es de  $332 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , un 10% más que el soporte ATW A. Al igual que los soportes ATW A, el área superficial aumento en los soportes ATW B pero en un 9 % respecto a la referencia, obteniendo valores de  $365 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ,  $352 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $323 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para ATW1 B, ATW3 B y ATW5 B respectivamente, es claro que el área superficial aumento en con los soportes con tungsteno, estos resultados son similares con lo reportado donde se obtiene una mayor área superficial utilizando ácido acético <sup>[136]</sup>.

**Tabla 7.** Propiedades texturales y área superficial de los soportes ATW B.

Material	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	$V_{BJH}$ ( $cm^3g^{-1}$ )	Diámetro de poro promedio (nm)
AT B	332.31	0.92	7.53
ATW1 B	365.17	0.76	5.82
ATW3 B	352.72	0.95	7.91
ATW5 B	323.34	0.78	7.06

El diámetro de poro se calculó mediante el método BJH. En la **Figura 12 a)** y **Figura 12 b)** se observa un cambio en el lazo de histéresis AT A y AT B respecto al soporte con tungsteno ATW, debido a la formación de poros interconectados modificados por tungsteno pero manteniendo la forma de botella de tinta; para ambos soportes ATW A y ATW B se observa un aumento en la proporción del lazo de histéresis en la región  $0.4 < P/P_0 < 0.6$  con respecto a las isotermas AT B y AT B, esto sugiere una modificación en los mesoporos generados por el óxido de aluminio y óxido de titanio creando poros más pequeños de acuerdo a los resultados **Tabla 6** y **Tabla 7** donde se presenta la información del área superficial, volumen de poro y diámetro de poro promedio de los soportes a pH 3 y pH 9 respectivamente.

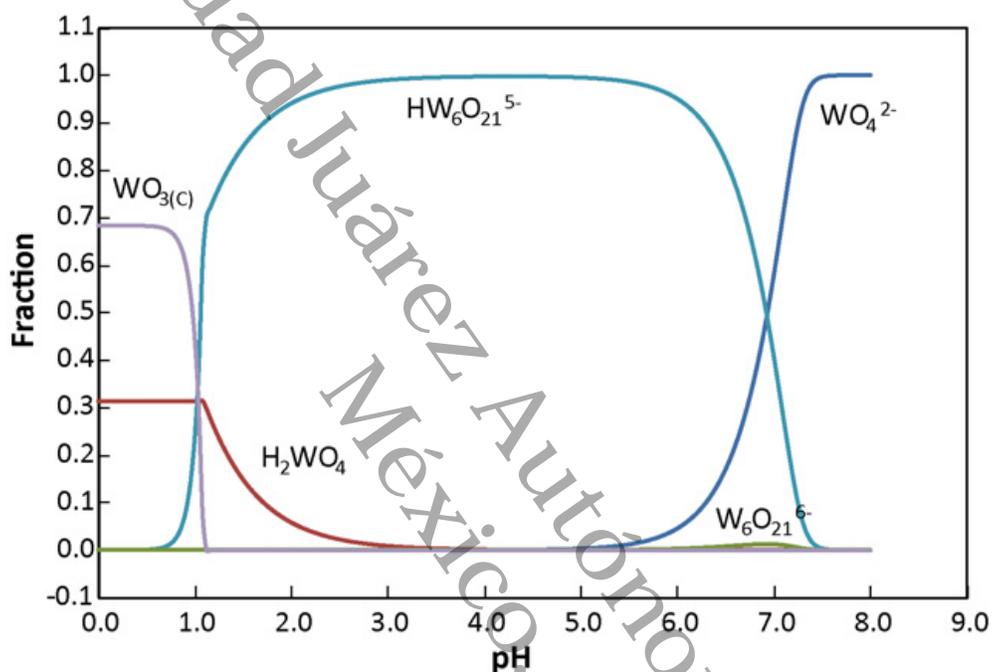
El tamaño del poro de referencia AT A fue 8.5 nm, en los soportes ATW A el tamaño de poro promedio fue más pequeño, los resultados fueron 5.97 nm, 5.94 nm y 5.6 para los soportes ATW1 A, ATW3 A y ATW5 A respectivamente presentando poros unimodal como se muestran en la **Figura 13**.



**Figura 13.** Distribución de tamaño de poros de los soportes a) ATW A y b) ATW B.

Para los materiales preparados ATW B el diámetro de poro promedio mostrado en la **Tabla 7** fue de 7.5 nm para el soporte AT B de referencia; los resultados de los soportes 7 nm para los soportes ATW B, al igual que los soportes ATW A presenta un comportamiento unimodal. Es notable las modificaciones en las propiedades texturales en presencia de diferentes aditivos, usando NH<sub>4</sub>OH se obtienen poros con tamaño y volumen más grande una hidrolisis incompleta por la precipitación [171].

De acuerdo a la literatura cuando se utiliza pH 4, la especies presentes aniónicas  $W_{12}O_{40}^{8-}$  [153] y  $HW_6O_{21}^{5-}$  [154], -, a pH 3 se esperarían estas especies que interaccionen con el soporte durante el método de síntesis lo que daría lugar a un material con una morfología diferente respecto al soportes ATW a pH 9 las especies aniónicas presentes son  $W_6O_{21}^{6-}$  y  $WO_4^{2-}$ , esta última especie se puede polimerizar en  $W_{12}O_{40}^{8-}$  [154, 155] (ver **Figura 14**).



**Figura 14.** Diagramas de distribución de las especies de hidróxido W en función de la concentración de tungsteno [154].

### 3.1.7 Difracción de Rayos X (DRX)

Con el fin de conocer la estructura cristalina de los soportes se realizó el análisis por difracción de rayos X. Las muestras ATW1, ATW3 y ATW5 preparados en la **Figura 15** corresponden a los soportes preparados a pH 3 y pH 9 respectivamente por el método sol-gel y calcinado a 500 °C.

El soporte de referencia AT A y AT B sin tungsteno se preparó con una relación 50/50% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . Estos materiales no presentaron una estructura cristalina a diferencia de los óxidos puros a las mismas condiciones de síntesis de acuerdo a trabajos previos <sup>[120]</sup>; debido a que una temperatura de calcinación a 500 °C hay competencia de fases  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  (anatasa), debido a que ambas fases son metaestable a esa temperatura, por lo que el sistema requiere temperaturas de calcinación mayores a 500 °C cuando la relación de estos óxidos es 50/50. De acuerdo con Ahmed *et al.* <sup>[172]</sup> cuando el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es mayor al 40% en peso inhibe eficazmente el crecimiento de  $\text{TiO}_2$  durante el proceso térmico, por otro lado el aditivo de síntesis puede también inhibir la formación de fases debido a la generación de defecto reticular de  $\text{TiO}_2$ . Estudios realizados mencionan que la estructura cristalina del óxido de aluminio utilizando el método Sol-Gel reportan la estructura cristalina de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con señales a  $2\theta$  de 37.6°, 45.9°, 67° <sup>[173]</sup>. La fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  este material presenta una estructura tipo espinela cúbica o una estructura tetragonal distorsionada, debido a las vacancias existentes en esta fase.

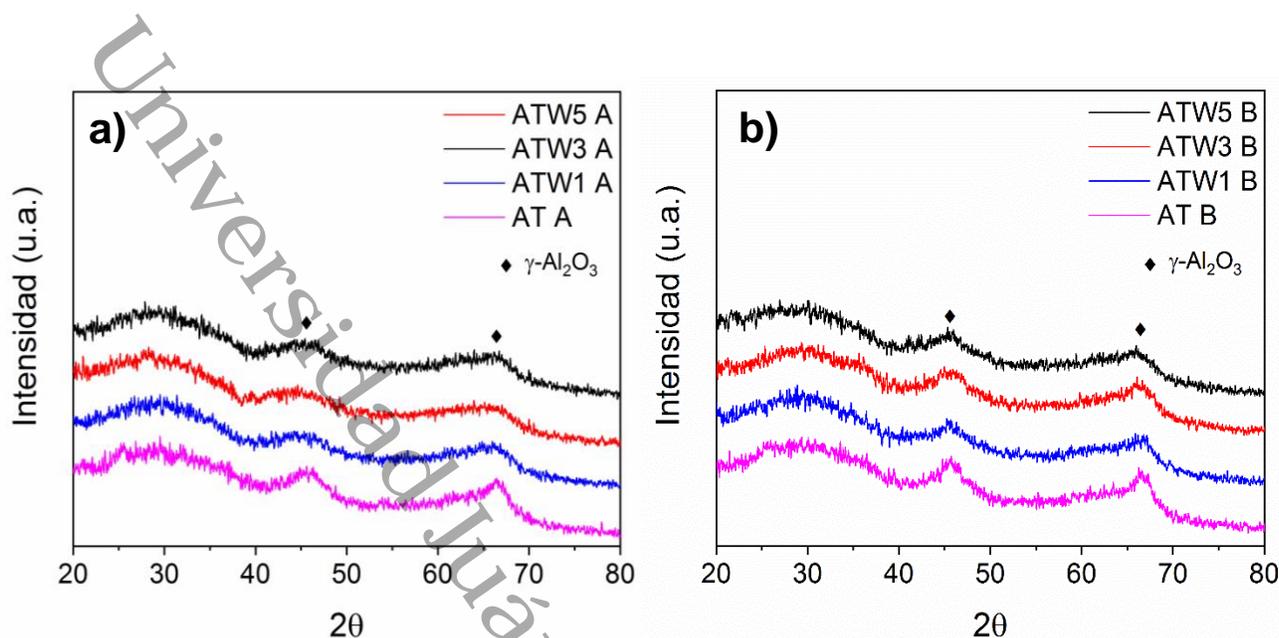


Figura 15. Difractogramas de DRX para los soportes a) ATW A y b) ATW B.

Por otro lado, en trabajos previos realizados utilizando las mismas condiciones de síntesis el  $\text{TiO}_2$  en las mismas condiciones de síntesis muestran picos característico de la fase anatasa con señales a  $2\theta$  de  $25.2^\circ$ ,  $36.9^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $38.5^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $53.8^\circ$  [120]. Estas señales fueron corroboradas con ayuda del software jade 6.5.

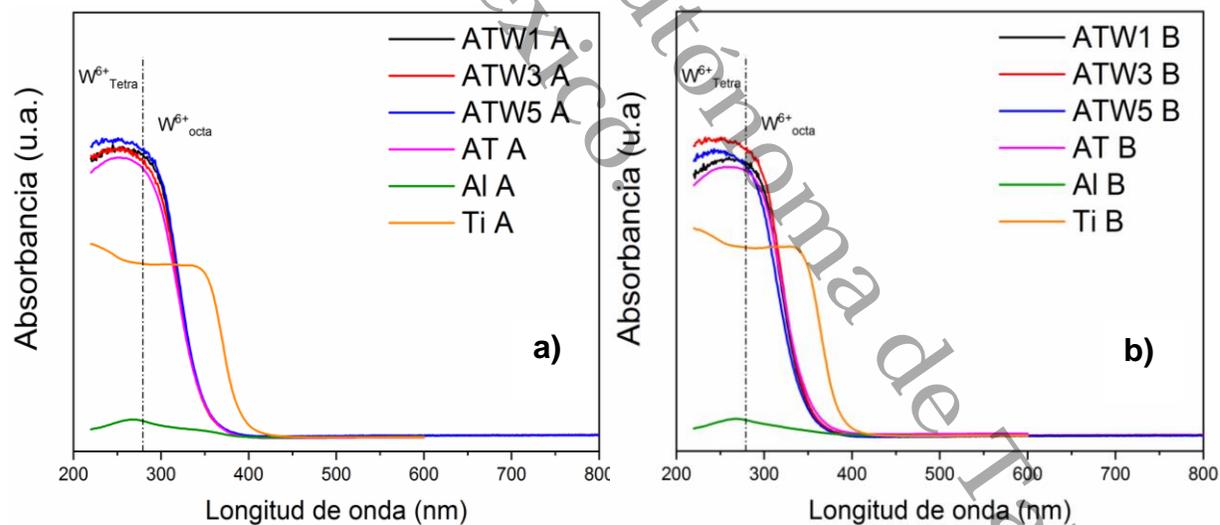
Para los soportes ATW con 1, 3 y 5% en peso de Tungsteno, utilizando  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se identificó apenas la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostrando solo picos en  $2\theta$  de  $45.9^\circ$ ,  $67^\circ$ . Por otro lado no se distinguieron señales características  $\text{WO}_3$  en  $23.16$ ,  $23.64$ , y  $24.38$  de  $2\theta$  [174] anatasa  $25.2^\circ$ ,  $36.9^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $38.5^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $53.8^\circ$  [175, 176]. Este efecto puede deberse a un recubrimiento de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  parcialmente sobre la fase anatasa durante la calcinación, cristalizando preferentemente la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , por otro lado también puede ocurrir por segregación de fase debido a la diferentes velocidades de policondensación durante el método sol-gel de los diferentes alcóxidos utilizados. La adición de W en el óxido mixto a pH 3 o pH 9, no cambio los patrones de difracción en comparación a los óxidos mixtos AT A y AT B que no contienen W, se siguió encontrando una señal débil a la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esto indica que hubo una buena homogenización por parte de  $\text{WO}_3$  y no hubo segregación de

fase debido a que no se observó un patrón de difracción de rayos X característico, tal como lo muestran trabajos realizados por Gutiérrez *et al.* [151] y Wei *et al.* [177]. Lo anterior, sugiere la interacción entre el  $W^{6+}$  y  $Ti^{4+}$ , debido al radio iónico similar entre estos 2 elementos  $Ti^{4+}$  (0.065 nm) y  $W^{6+}$  (0.068 nm); es posible que los iones  $W^{6+}$  puedan incorporarse fácilmente en la red cristalina de  $TiO_2$  [177] distorsionando la red. Esto resultados concuerdan con obtenidos por espectroscopia FT-IR, el incremento de la banda en la región  $1000-500\text{ cm}^{-1}$  aumenta con la presencia de tungsteno debido a la creación de enlaces M-O-M.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

### 3.1.8 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

En la **Figura 16** se muestran los espectros UV-Vis de los óxidos puros  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , así como sus mezclas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  sin tungsteno y con tungsteno  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$ . Es interesante observar como difieren mucho los óxidos puros entre si respecto a sus propiedades electrónicas. Se sabe que el óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al A y Al B), presentan una banda de absorción poco intensa en una región espectral  $\lambda > 200$  nm con un pico débil cerca de 265 nm <sup>[178]</sup>, estas bandas generalmente se han asociado a 2 especies de coordinación diferente: octaédrica y tetraédrica respectivamente. Se sabe que la alúmina presenta una cantidad ligeramente mayor de iones de  $\text{Al}^{3+}$  en sitios coordinación octaédricos <sup>[179]</sup>. Las bandas localizadas en 200 nm y 270 nm en la **Figura 16** confirman que se encuentran presente estas 2 especies de coordinación como sea había mencionado en la **sección 3.1.3**. Estas observaciones concuerda con el carácter polimorfo de la alúmina, teniendo una banda prohibida de 7.2 eV, lo que le da su carácter aislante <sup>[180]</sup>.



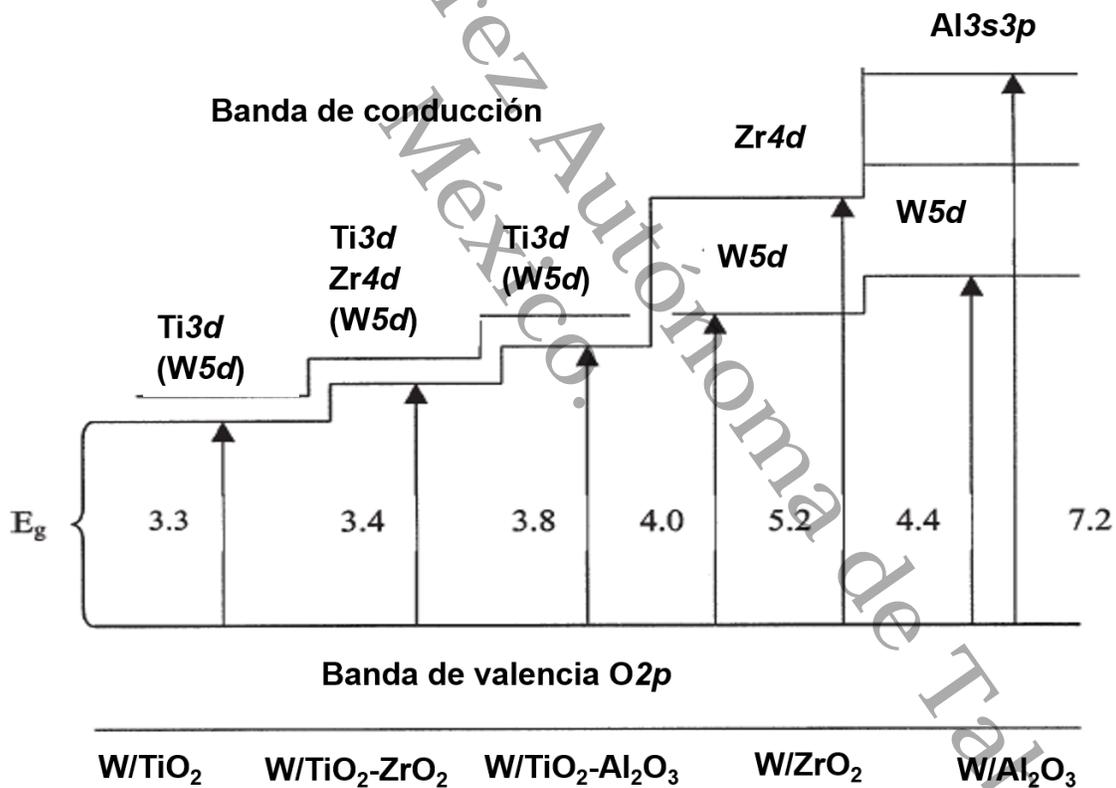
**Figura 16.** Espectroscopia UV-Vis de los soportes a) ATW A y b) ATW B

Por su parte el  $\text{TiO}_2$  muestra una banda típica a la fase anatasa <sup>[180, 181]</sup>. La **Figura 16** muestra los espectros del óxido de titanio (Ti A y Ti B), el aditivo de síntesis no

modifica las propiedades electrónicas, muestra una banda de absorción localizada en 370 nm, asocia a la transferencia de electrones de la banda de valencia del oxígeno  $O2p$  hacia la banda de conducción  $Ti3d$ , por lo que corresponde una transición de transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  que corresponde a la excitación de electrones. Por lo que la mezcla del soporte  $Al_2O_3-TiO_2$ , muestra una banda distinta a los óxidos puros, esto se debe a la interacción de  $Al_2O_3$  con el  $TiO_2$ , generada por la mezcla de los orbitales  $Ti3d$  y  $Al3p$ , causando un desplazamiento a longitud de ondas menores cerca de 300 nm debido a la existencia de oxo-iones de  $Ti^{4+}$  por la polarización generada por los iones de  $Al^{3+}$  debido a tener electronegatividad similar [182]; La banda localizada en los materiales AT A y AT B cerca de 250 nm se debe a la transferencia de carga de  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ , confirmando interacción de  $TiO_2$  con  $Al_2O_3$  debido a que la banda en 250 nm se encuentra lejos de 400 nm, normalmente la coordinación tetraédrica se encuentran en 200 nm y 280 nm, mientras que las especies octaédricas se encuentran en 290 nm y 400 nm en mezclas de  $Al_2O_3-TiO_2$  de acuerdo a literatura la especies tetraédricas entre  $O^{2-}$  a  $Al^{3+}$  ( $AlO_4$ ) como  $O^{2-}$  a  $Ti^{2+}$  ( $TiO_4$ ) aparecen en la misma región [183]. Este tipo de interacción ha sido reportado Gutiérrez *et al.* [180] y Akkaya Arier *et al.* [131] donde utilizaron porcentajes de  $Al_2O_3$  menor del 10% p/p en la mezcla  $TiO_2$ , en los soportes AT el porcentaje fue del 50% p/p. Es claro la interacción existente entre el óxido de aluminio  $Al_2O_3$  sobre el óxido de titanio  $TiO_2$ , debido a un efecto de cobertura que genera del óxido de aluminio sobre el óxido de titanio como se observan en los resultados DRX **sección 3.1.6** y Espectroscopia Raman **sección 3.1.4**.

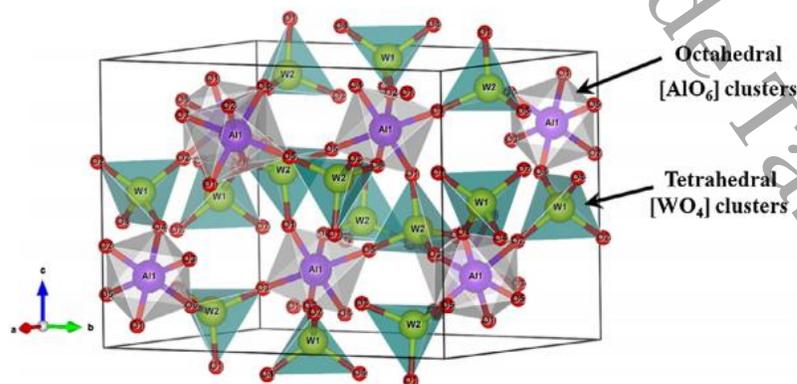
Para los óxidos mixtos  $Al_2O_3-TiO_2-WO_3$  con una relación de 1%, 3% y 5% de tungsteno, las bandas de absorción presentaron una ligera modificación respecto a los materiales sin W. Este efecto, se observó en ambas series, tanto en la ATW A y ATW B; debido al traslape de los orbitales vacíos de tungsteno  $W5d$  que localizan en la banda de conducción de los orbitales  $Ti3d$ , las transiciones generadas por la transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$  se mezclan con las transiciones de carga de  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  en todos los casos. Lo anterior ocurre porque los cationes  $Ti^{4+}$  y  $W^{6+}$  tienen una mayor posibilidad de interacción debido a que tienen una energía similar de los niveles  $Ti3d$  y  $W5d$ . Hu *et al.* [184] sostiene que esta interacción es beneficiosa

debido a la transferencia de electrones que se generan de la banda de conducción de  $WO_3$  a la banda de valencia de  $TiO_2$ , el  $WO_3$  puede actuar como recolector de estos huecos para reducir la probabilidad de recombinación de carga, lo que significa que existirá más electrones en  $TiO_2$  disponible para la reducción Ni una vez que se depositó sobre al soporte debido. Por otro lado los cationes  $Al^{3+}$  no pueden interferir con el estado electrónico de W, debido a la alta energía de los niveles  $Al3p$  con respecto a los niveles de energía de  $W5d$ , de acuerdo a Gutiérrez *et al.* [180] los niveles  $W5d$  en materiales  $WO_3/Al_2O_3$  permanecen en el espacio de la banda de prohibida de la alúmina, mientras que  $WO_3/TiO_2$  permanecen en la banda de conducción ver **Figura 17**.



**Figura 17.** Estructuras electrónicas de óxidos de tungsteno soportados por óxido ( $E_g$  = banda prohibida de energía eV) [180].

En todos los materiales ATW se observa una máxima adsorción en 250-270 nm, que se asigna a especies octaédricas y tetraédricas, esto sugiere la interacción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{WO}_3$  como se observa en la **Figura 18**. De las especies de W que pueden coordinarse con la alúmina formando  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  de acuerdo a la literatura <sup>[185]</sup>, esta especie tiene un máximo en 250 nm, se observa un ligero aumento en la intensidad en los materiales ATW respecto a los materiales sin W lo que podría indicar la formación de esta especie. Por su parte Zhao *et al.* <sup>[166]</sup> trabajo catalizadores desde un 2.5% hasta 30% de tungsteno en el sistema  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  donde el tungsteno en presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se coordina octaédricamente teniendo un máximo en 250 nm para esta especie y en 205 nm asigno las especies de  $\text{WO}_3$ ; en particular los materiales carga de 1%, 3% y 5% de  $\text{WO}_3$  no se pudo observar evidencia de  $\text{WO}_3$ , esto puede ser generado por  $\text{TiO}_2$  ya se encuentra con relación 50/50 respecto a la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lo que genera una mayor interacción como menciona Khan *et al.* <sup>[146]</sup> estudiando el sistema  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , con carga desde 0.025% hasta 1% de tungsteno p/p, donde de acuerdo a los resultados de los espectros UV-Vis, las especies de  $\text{TiO}_2$  al tener un potencial más negativo que el  $\text{WO}_3$ , existe una mayor transferencia de carga entre estas 2 especies. Por otra parte, Pan *et al.* <sup>[186]</sup> menciona una heterounión utilizando  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  debido a esto no se observa un banda en 205 nm que se le atribuya a  $\text{WO}_3$  por su lado Gutiérrez <sup>[180]</sup> menciona que existe una posibilidad esta interacción genere especies reducidas debido a los electrones localizados que pueden dar lugar a especies  $\text{W}^{5+}$  y  $\text{Ti}^{3+}$  esto se profundizara más en la **sección 3.1.9**.



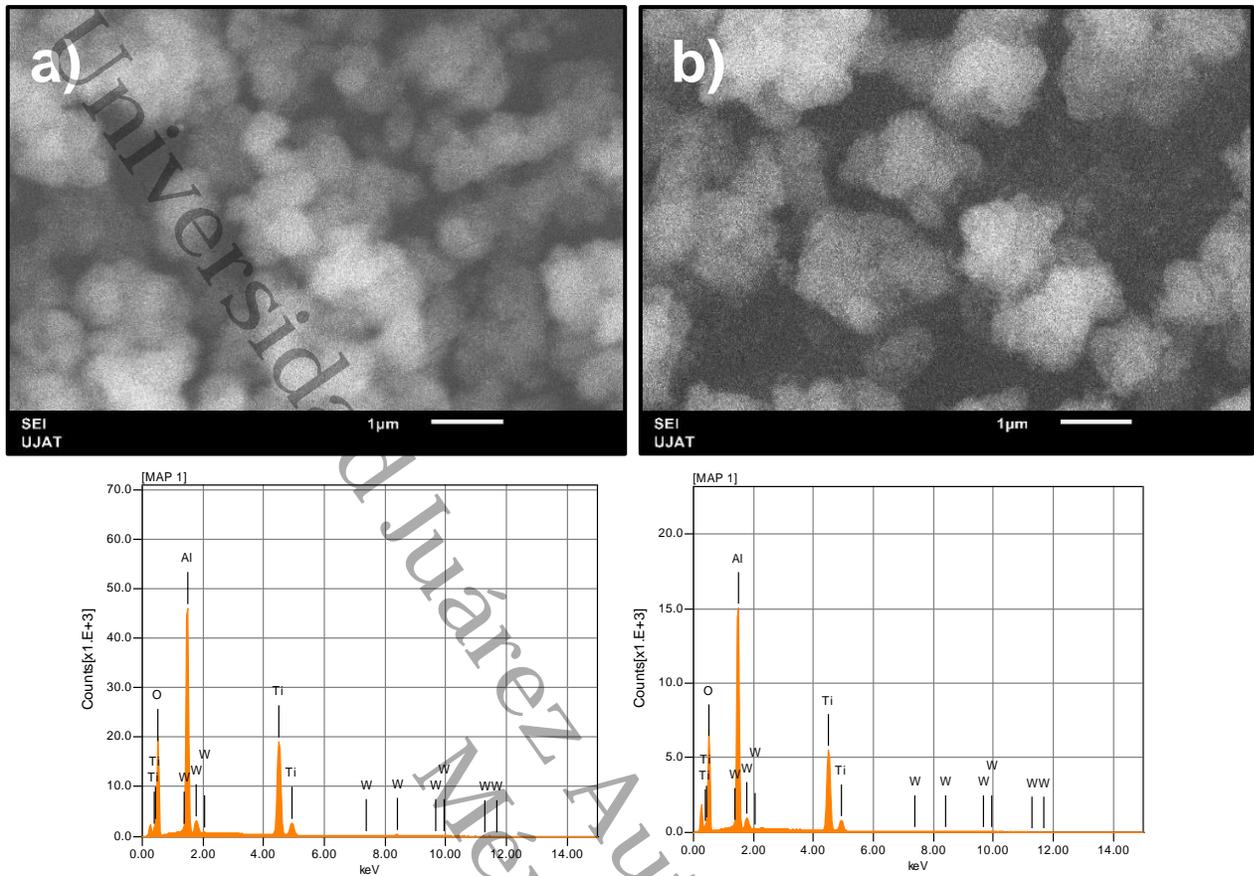
**Figura 18.** Representación esquemática de las celdas unitarias ortorrómbicas correspondientes a cristales de  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  <sup>[161]</sup>.

### 3.1.9 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La morfología de las muestras de los óxidos mixtos fue determinada por análisis de las imágenes de microscopia electrónica de barrido MEB. De acuerdo con algunos autores los materiales que han presentado mayor área superficial son los de mejor actividad catalítica en la producción de GVL. A continuación se presentan los soportes de los monometálicos que presentaron una mejor actividad catalíticas ATW5 A y ATW5 B.

De acuerdo con la **Figura 19** se puede observar en las micrografías de ambos soportes, donde en la **Figura 19 b)** a 1  $\mu\text{m}$  con una magnificación de  $\times 10000$ , se observa una mayor aglomeración en el soporte aTW5 B, esto por efecto del  $\text{NH}_4\text{OH}$  obteniendo partículas más grande, con una geometría de la partículas irregular, debido al entrecruzamiento de los poros y el crecimiento de la red esto confirma lo discutido en los resultados de Fisorción de  $\text{N}_2$  en **la sección 3.1.5**. Por otro lado en la **Figura 20 a)** las micrografías del soporte ATW5 A a 1  $\mu\text{m}$ , muestra un tamaño de partícula más pequeño respecto al soporte ATW5 B, generando un material con poros más pequeños en el interior de la partículas, esto concuerda con los resultados de fisorción de  $\text{N}_2$  donde se encontraron una distribución de poro promedio de 5-6 nm en el sistema con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y de 6-8 nm en el sistema con  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

La morfología que presentan ambos soportes, es similar con otros trabajos realizados [187, 188]; no presentaron una geometría definida de los materiales independientes, como el óxido titanio  $\text{TiO}_2$  que son partículas con forma cuasi-esféricas de aproximadamente de 15 nm, debido a la presencia  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{WO}_3$ . Se observa una morfología irregular y porosa, por la estructura amorfa del óxido de aluminio, esto a un recubrimiento parcial del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre el  $\text{TiO}_2$  de acuerdo a los resultados obtenidos por las técnicas de Espectroscopia Raman y Espectroscopia UV-Vis **sección 3.1.4 y 3.1.7**.



**Figura 19.** Microscopia electrónica de barrido MEB a) ATW5 A y b) ATW5 B a x1000

**Tabla 8.** Análisis Elemental EDS de los catalizadores monometálicos ATW5 A y ATW5 B

Catalizador	ATW5 A		ATW5 B	
	Masa %	Mol %	Masa %	Mol %
Al	23.5	20.4	24.0	20.7
Ti	24.9	12.4	22.4	10.9
W	6.2	0.7	6.4	0.7
O	45.4	66.5	47.2	67.7

La **Figura 20** y **Figura 21** se muestran las micrografías MEB-EDS por electrones retrodispersado del área seleccionada, muestra de la composición elemental de la superficie de los óxidos mixto ATW5 A y ATW5 B respectivamente de los elementos (Al, Ti, W y O). Se observa en el análisis elemental, una buena distribución de todos los elementos para la muestra ambas muestras, donde los resultados indican la confirmación de los elementos utilizados en el soporte sin ningún tipo de contaminante. Los resultados muestran que el porcentaje teórico de un 5% en peso en tungsteno, es cercano al porcentaje real obtenido a través del análisis elemental que fue del 6.17% y 6.03% en peso para el soporte ATW5 A y ATW5 B respectivamente tal como se observa en la **Figura 19** cabe resaltar que el análisis es semicuantitativo y los valores son del área seleccionada. En la micrografía utilizando análisis elemental se observa una distribución homogénea los elementos utilizados, debido al método Sol-Gel. La **figura 20**, muestra la micrografía a 100  $\mu\text{m}$  del soporte ATW5 A, donde de acuerdo al análisis elemental, presento una mejor distribución de los elementos (Al, Ti, W y O); esto es uno de los beneficios del método Sol-Gel, donde la agitación y el tiempo de envejecimiento contribuyen al mezclado homogéneo la solución. Por otro lado el W, en el soporte ATW5 B, de acuerdo al análisis elemental de la **figura 21**, muestra una menor distribución respecto al soporte ATW5 A. Lo anterior es debido al cambio morfológico por efecto del  $\text{NH}_4\text{OH}$  creando poros de mayor tamaño. Debido al pH de la superficie, los iones de tungsteno son repelidos por las cargas negativas durante el proceso de Sol-Gel debido al pH básico, lo que provoca una mezcla no uniforme de las especies de  $\text{WO}_3$  generando especies diferentes en la superficie.

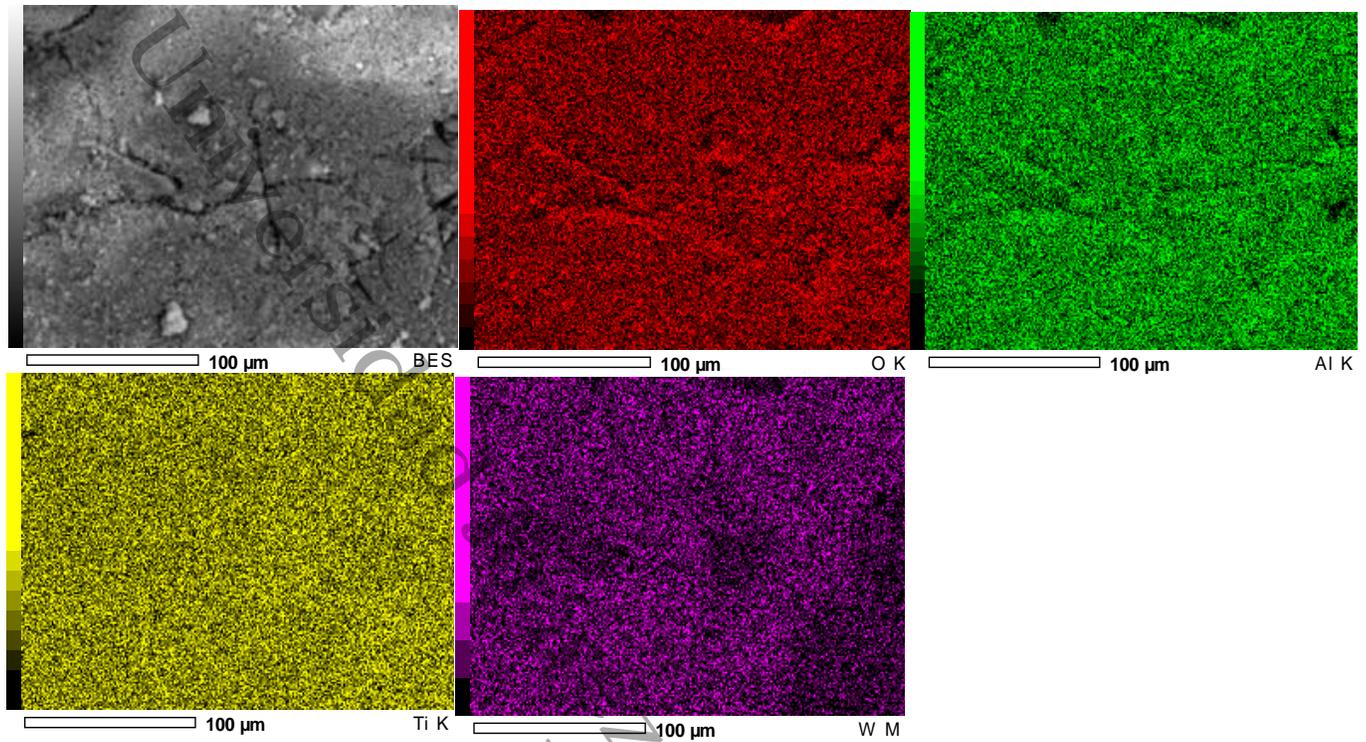


Figura 20. Análisis elemental del óxido mixto ATW5 A a 100 μm.

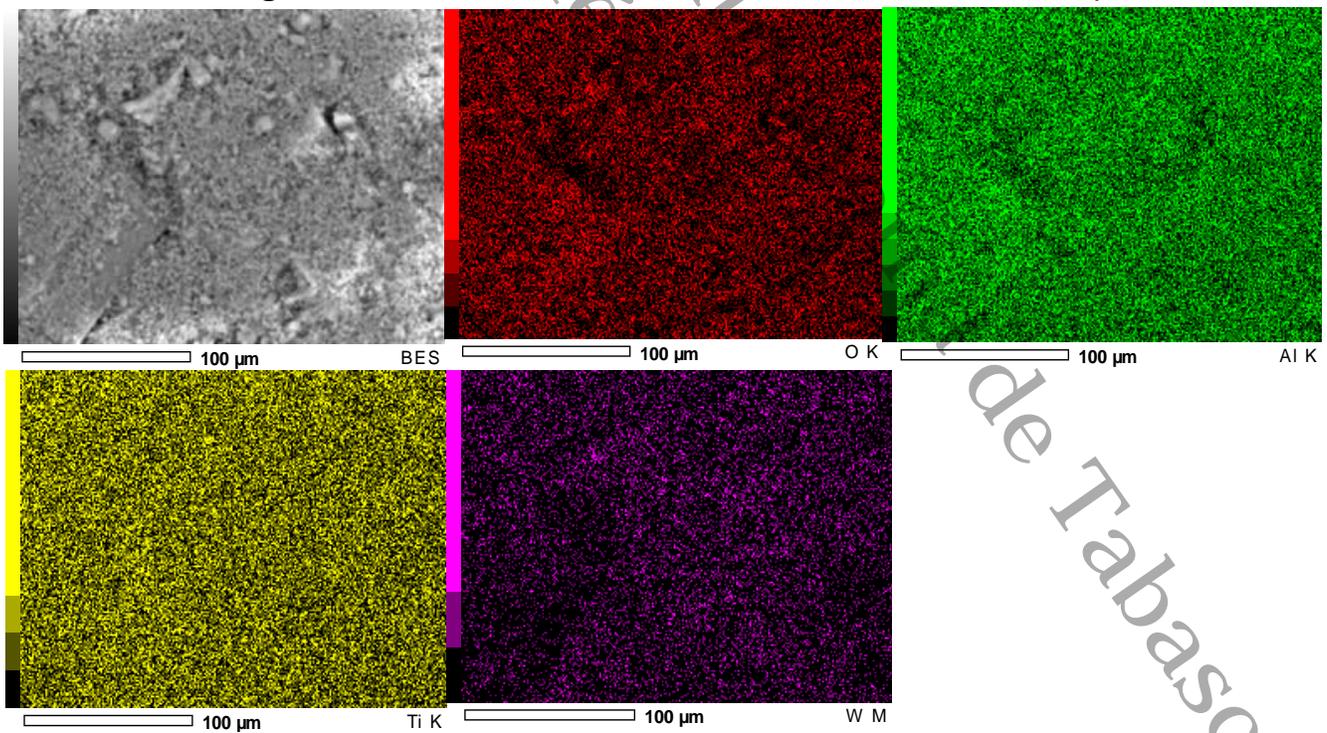


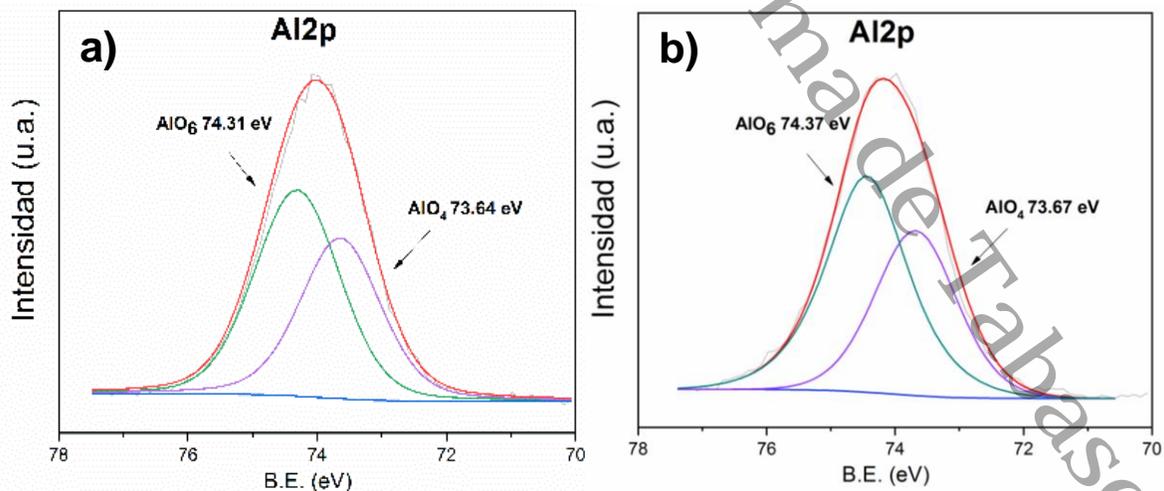
Figura 21. Análisis elemental del óxido mixto ATW5 B a 100 μm.

### 3.1.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

#### 3.1.10.1 Espectroscopia XPS Al2p

Con el objetivo de identificar y cuantificar las especies superficiales de los elementos que integran cada uno de los catalizadores, así como de la dispersión de las fases soportadas, se utilizó la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Muchos estudios han informado sobre la existencias de vacancias de sitios tetraédricos y octaédricos en la estructura en la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a su estructura pseudo-espínela, estas vacancias son generadas por la distribución aleatoria de iones Al<sup>3+</sup> y vacantes de O<sup>2-</sup> [132]. En la **Figura 22** se observan los espectros de los soportes ATW5A y ATW5B, ambos soportes muestran un pico amplio en 74.2 eV  $\pm$  0.2, lo que indica la existencia de la especie Al<sup>3+</sup>. La anchura media del pico (FWHM) mayor a 3 eV; indica que hay una superposición de 2 señales, que son asignadas a la coordinación de iones Al<sup>3+</sup> en sitios tetraédricos y octaédricos dado la naturaleza de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [173, 189]. Los valores encontrados por Gao *et al.* [190] fueron 73.6 sitio tetraédrico (AlO<sub>4</sub>) y 74.5 para sitios octaédricos (AlO<sub>6</sub>), estos valores son cercanos a los que se encontraron en nuestros soportes en 74.31 eV y 73.64 eV para el soporte ATW5A y 74.37 eV y 73.67 eV para ATW5B.



**Figura 22.** Espectro XPS de Al2p a) ATW5A y b) ATW5B

De acuerdo con el área bajo la curva de los espectros Al2p se pudo obtener una relación de la coordinación de los iones  $Al^{3+}$  en sitios octaédricos y tetraédricos  $AlO_6:AlO_4$ . La relación obtenida de estos sitios en los soportes ATW5A y ATW5B fue de 54:46 y 63:37 respectivamente. Valores similares han sido reportado en la literatura <sup>[190-192]</sup>, la fase  $\gamma$ - $Al_2O_3$  presentan tanto acidez Lewis como brönsted en proporción aproximadamente, igual le dan la característica anfótero. Los valores en 74.5 eV y 73.5 eV están asociadas a enlaces con grupos hidroxilos Al-OH que presentan la acidez tipo brönsted y enlaces de aluminio con oxígeno dentro de la matriz Al-O la acidez tipo Lewis <sup>[193]</sup>.

El soporte ATW5A con 5% en tungsteno en pH ácido, muestra en la **Figura 22** que los sitios  $AlO_6$  y  $AlO_4$  se encuentran en 74.31 eV y 73.64 eV. Presentó una menor relación de sitios octaédricos en comparación del soporte ATW5B, la diferencia entre ambos soportes es aditivo de síntesis, en el soporte ATW5B se utilizó hidróxido de amonio. A pesar de utilizar ácido acético, los resultados obtenidos son similares a trabajos ya reportados donde no se utiliza algún aditivo de síntesis. Esta diferencia en la relación de sitios puede estar relacionado con la formación de  $Al_2(WO_4)_3$ , el  $WO_4^{2-}$  se coordina de manera tetraédrica en  $Al_2(WO_4)_3$  de acuerdo a Scheffer *et al.* <sup>[194]</sup> y Dutta *et al.* <sup>[110]</sup>.

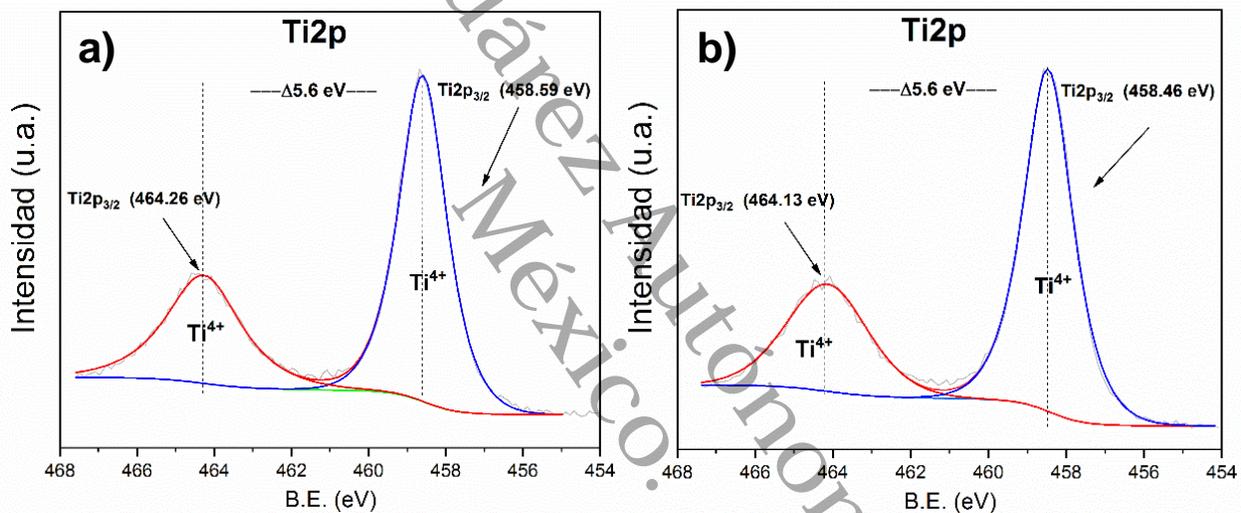
Las energías de enlace del soporte ATW5 B se desplazaron 0.06 eV para sitios octaédricos con un valor de 74.37 eV y 0.03 eV para sitios tetraédrico con un valor 73.67, respecto al soporte ATW5 A. Este desplazamiento puede deberse a la mayor interacción con  $WO_3$  aumentando los sitios octaédricos; la modificación del entorno químico por la interacción de  $WO_3$  modificaría aumenta electronegatividad y en consecuencia aumenta la energía de enlace, modificando el entorno químico del  $Al^{3+}$  por la generación de grupos OH. La incorporación de tungsteno en medio básico, aumenta los sitios octaédricos, en un 10% respecto al soporte ATW5 A. Esto podría ser posible por la ocupación del W en sitios octaédricos que no fueron ocupados por iones  $Al^{3+}$ . Por otro lado, el aumento de sitios octaédricos y tetraédricos acuerdo a Reddy *et al.* <sup>[195]</sup> es posible por la interacción de iones  $Ti^{4+}$  en sitios vacíos generados por  $Al^{3+}$ ; debido al radio iónico del  $Ti^{4+}$  coordinado

octaédricamente es de 0.605 Å, cercano con el radio de los iones de  $Al^{3+}$  coordinados octaédricamente 0.53 Å. Esta diferencia relativamente pequeña entre los tamaños de estos iones sugiere que el  $Ti^{4+}$  puede sustituir parcialmente a  $Al^{3+}$  en los sitios octaédricos al igual que el  $W^{6+}$  ya que tiene un radio iónico de tamaño similar al  $Ti^{4+}$  [177]. Esto es consistente con lo obtenido por difracción de rayos X ya que esta interacción fuerte entre el Ti y Al generaría un material amorfo.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

### 3.1.10.2 Espectroscopia XPS Ti2p

En la **Figura 23** muestran los espectros de alta resolución Ti2p de los soportes a) ATW5A y b) ATW5B. Se observa 2 picos en  $458.59 \pm 0.13$  eV ( $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ ) y  $464.23 \pm 0.13$  eV ( $\text{Ti}^{4+} 2p_{1/2}$ ), estas energías de enlaces se encuentran en valores similares respecto al  $\text{TiO}_2$  puro de acuerdo con trabajos realizados por Rodriguez *et al.* [196]. Los espectros Ti2p se analizaron utilizando una curva Gaussiana-Lorenciana con fondo Shirley, el pico principal en 458.59 eV y 458.46 eV presentan un FWHM aproximado en 1.45 eV, lo que indica la existencia solamente de  $\text{Ti}^{4+}$  con coordinación octaedral con interacción con grupos OH [183].



**Figura 23.** Espectro XPS de Ti2p a) ATW5A y b) ATW5B

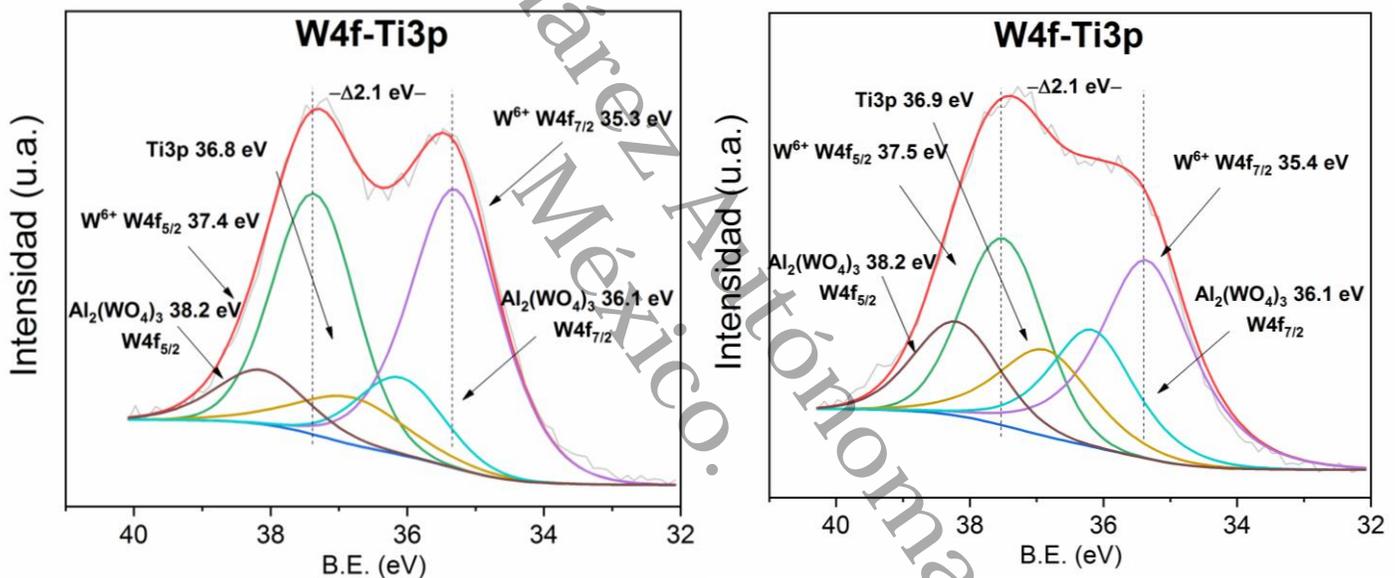
Los espectros Ti 2p de **Figura 23 a)**, muestran dos dobletes ubicados en  $458.53 \pm 0.13$  eV  $\text{Ti} 2p_{3/2}$  y  $464.23 \pm 0.13$  eV  $\text{Ti} 2p_{1/2}$ , estos valores de energía observados, están cercanos con lo reportado para  $\text{TiO}_2$  puro (458-458.5) [197, 198] que corresponden a la especie de  $\text{Ti}^{4+}$ ; la diferencia de energía de enlace es de  $\Delta 5.6$  eV, este valor es cercado a lo reportado a la fase Anatasa [195, 199]. El desplazamiento de energía B.E. de los picos  $\text{Ti} 2p_{3/2}$  y  $\text{Ti} 2p_{1/2}$  a valores altos en 0.13 eV se debe por una disminución en la densidad de carga en entorno del Ti por una mayor interacción del W debido a una mayor electronegatividad W (1.9) respecto al Ti (1.6) lo que genera un carácter mas covalente el enlace Ti-O ya que la carga se mueve hacia el lado donde se encuentra enlazado con el W-O. Estos enlaces pueden estar

generándose, por el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  creando un complejo Ti aumentando el tiempo de gelación e incrementando el número de coordinación de  $\text{TiO}_2$  de 4 a 6, lo que podría generar una mejor interacción con el tungsteno una vez eliminado el grupo acetato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Lo que supondría una mayor generación de enlaces entre Ti-O-W. Reddy *et al.* [200] y Zhao *et al.* [166] mencionan que a bajas cargas de W reaccionan formando especies bidentadas con un par de grupos hidroxilos adyacentes, esto es consistente con los resultados obtenidos por FT-IR donde aumenta la banda de grupos OH cuando se añade W.

En el soporte ATW5B de la **Figura 23 b)** presento 2 dobletes en  $458.53 \pm 0.13$  eV Ti  $2p_{3/2}$  y  $464.23 \pm 0.13$  eV Ti  $2p_{1/2}$  similar al soporte ATW5A, la diferencia entre Ti  $2p_{3/2}$  y Ti  $2p_{1/2}$  es de  $\Delta 5.6$  eV por el catalizador de condensación  $\text{NH}_4\text{OH}$  no modifica las especies de titanio ni la estructura. Por otro lado, los picos presentaron una energía 0.13 eV más baja respecto con el soporte ATW5A, debido a una modificación del entorno químico del  $\text{TiO}_2$ ; posiblemente la generación de grupos OH debido al catalizador de condensación  $\text{NH}_4\text{OH}$ , originando una interacción con Al por puentes de oxígeno, a una mayor velocidad de condensación, compitiendo por grupos hidroxilos. Esto es consistente con lo discutido en los espectros Al2p; las especies de  $\text{Al}^{3+}$  podrían ocupar sitios vacíos generados por  $\text{Ti}^{4+}$  creando enlaces Ti-O-Al viéndose reflejado esta interacción con el aumento en la relación de sitios octaédricos responsables de grupos hidroxilos y tetraédricos en la red de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , esto crea defectos superficiales generando vacancias de oxígeno debido a la necesidad de un balance de carga ya que los iones de  $\text{Al}^{3+}$  tienen una valencia menor que  $\text{Ti}^{4+}$  [172]. Gutiérrez Alejandro *et al.* [157] menciona que los enlaces Ti-O-Al pueden variar dependiendo del porcentaje de Ti/Al obteniendo un valor de 458.3 eV cuando el porcentaje de Al es igual 50% sus resultados son similares utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Es interesante mencionar, aunque no se observó picos de la fase anatasa en difracción de rayos X, se obtuvo evidencia por la diferencia de energía de enlace y por los modos vibracionales por espectroscopia Raman.

### 3.1.10.3 Espectroscopia XPS W4f-Ti3p

En la **Figura 24** se puede apreciar los espectros de alta resolución del W4f-Ti3p de los materiales ATW5A y ATW5B con 5% de Tungsteno. Ambos soportes ATW A presentaron un doblete en la región 37.33 eV y 35.40 eV utilizando el mismo método para efectuarse la deconvolución que se utilizó en los anteriores espectros, se identificaron 3 picos ubicados en 37.8, 36.9 y 35.7 eV; Los picos ubicados en 37.9 y 35.7 eV, corresponden a la energía de enlace W4f<sub>7/2</sub> y W4f<sub>5/2</sub> respectivamente, los cuales son característica de las especies de W<sup>6+</sup> de acuerdo a la base de datos **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database**.



**Figura 24.** Espectro XPS de Ti2p a) ATW5A y b) ATW5B

La diferencia de energía de enlace entre Wf4<sub>7/2</sub> -Wf4<sub>5/2</sub> es de 2.1 eV, la relación del área entre los picos Wf4<sub>7/2</sub> y Wf4<sub>5/2</sub> debe ser 4:3; este valor es característico de las especies de W<sup>+6</sup> [166], asociado con un arreglo octaédrico de una estructura cristalina monoclinica que se asocia a WO<sub>3</sub>. El pico en 36.8 ± 0.1 eV es asignado a la energía de enlace de Ti3p, esta interacción se debe a un traslape de los niveles de energía del Ti3d con los del W5d esto es consistente con los resultados de UV-Vis y similares por Gutiérrez [180]. Esto significa que los orbitales vacíos de tungsteno

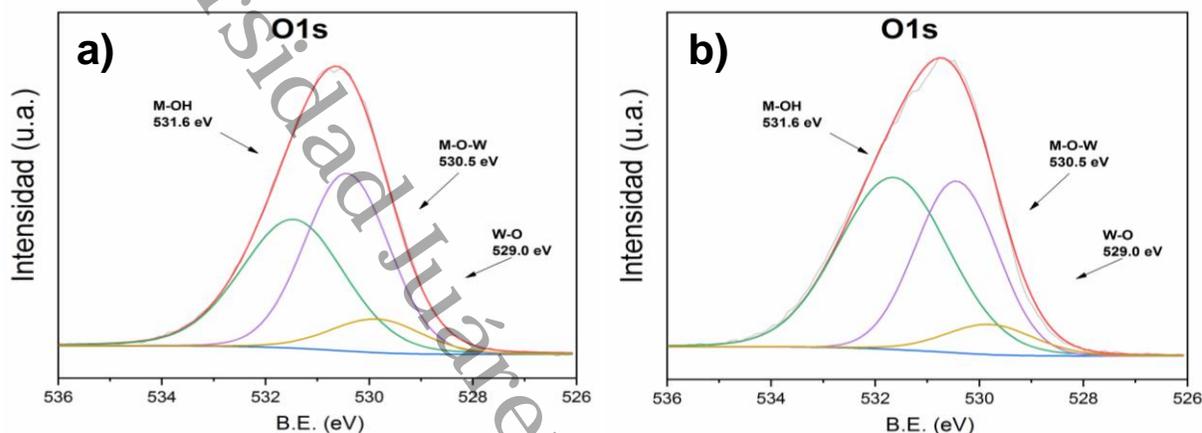
hexavalente W5d se encuentran en la banda de conducción Ti3d, de modo que las transiciones de transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$  probablemente se mezclan con las transiciones de transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  en los 2 casos.

El soporte ATW5 B **Figura 24 b)**, desplazaron los picos 0.1 eV  $Wf_{47/2}$ ,  $Wf_{45/2}$  y  $Ti3p$  respecto al soporte ATW5 A **Figura 24 a)**. Se observó un aumento en el pico  $Ti3p$  del soporte ATW B, por un aumento de carga negativa del  $Ti^{4+}$  debido al exceso de oxígeno [200]. Esto confirma lo mencionado en los espectros  $Ti2p$  que indica una interacción de mayor del W con Ti, por efecto del  $NH_4OH$  aumento en la velocidad de condensación y generando grupos OH, obteniendo una estructura de entrecruzamiento. En la **Figura 23 a)** se observa un pico menos intenso debido a que el ácido acético crea un complejo con Ti, obteniendo cadenas más cortas y una menor interacción con  $WO_3$ . Esta interacción se da por generación de enlaces debido a la oxolación y olación en las etapas de condensación del sol, donde generan enlaces de M-O-M como Al-O-Ti como se discutió anteriormente. También se generan Ti-O-W, este hecho supone que  $W^{6+}$  ocupa vacancias en  $TiO_2$  por tener un radio iónico similar a  $Ti^{4+}$ . Por otro lado, este exceso de oxígeno está dado por la especie  $WO_4^{2-}$  que se genera a pH 9 la interacción de esta especie con  $Al_2O_3$  da como resultado de acuerdo con Salvati *et al.* [201] a la especie  $Al_2(WO_4)_3$ , esta especie tiene una coordinación tetragonal, en la figura 23 la señal de esta especie se encuentra en 36.1 eV y 38.2. El desplazamiento en los niveles de energía en los soportes ATW B a diferencia de los soporte ATW A es por la modificación del entorno químico por el uso de  $NH_4OH$ , por la interacción de  $WO_4^{2-}$  con coordinación tetragonal en sitios vacantes dentro de la fase  $\gamma-Al_2O_3$ .

De acuerdo a He [202], existe una interacción del tipo Coulomb entre Ti y W generando una recombinación de cargas en estos materiales, es posible que se generen vacancias de oxígeno, y a su vez migración de electrones de los orbitales 2p del  $WO_3$  y 3d del  $TiO_2$  promoviendo el enlace de Ti-O-W debido al traslape de los orbitales  $Ti3d-W5d$ , ya que la banda de conducción (CB) del  $WO_3$  es más baja que el  $TiO_2$  produciendo una transferencia de electrones del CB de  $TiO_2$  al CB del  $WO_3$ .

### 3.1.10.4 Espectroscopia XPS O1s

Los espectros de alta resolución para el O1s correspondiente a los soportes ATW5A y ATW5B se presentan en la **Figura 25**. Los picos de O1s son anchos, debido a la contribución de oxígenos de diferentes interacciones de los óxidos; óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ).



**Figura 25.** Espectro XPS de Ti2p a) ATW5A y b) ATW5B.

En la **Figura 25** se pueden observar 3 picos en 529.0 eV, 530.5 eV y 531.6 eV. Estos picos se presentaron en ambos soportes ATW5A y ATW5B, por lo tanto, el aditivo de síntesis no es un factor influyente en generar estas especies.

El pico en 529.8 de acuerdo a Wei *et al.* [177] corresponde al oxígeno en la red cristalina del W-O. El ligero desplazamiento en 0.2 eV se debe a una disminución de la densidad de carga en el entorno del W-O, confirmando la formación de los enlaces Ti-O-W debido a la unión de W-O en zonas deficientes de oxígeno alrededor del  $\text{Ti}^{4+}$ . El pico Ti3p indica la interacción con los enlaces W-O, lo que sugiere que W-O y Ti-O comparten el orbital O1s en W-O-Ti [146, 203]. A pesar de que no fue posible identificar por difracción de rayos X un pico asociado a una especie  $\text{WO}_3$ , los resultados obtenidos en el espectro Wf4-Tip3 que el estado de oxidación del tungsteno es de  $\text{W}^{6+}$ , indicando microdominios de  $\text{WO}_3$ . El desplazamiento en el soporte ATW5A con respecto al soporte ATW5B, es provocado por una mayor interacción de grupos OH; tal efecto se debe, por el catalizador de condensación,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Los picos encontrados en 530.4 eV en ambos soportes ATW5A y ATW5B corresponden a los enlaces Al-O-Al y Ti-O-Ti debido a valores de electronegatividad similar entre Al y Ti <sup>[182]</sup>, lo que sugiere una polarización electrónica similar de la densidad electrónica; el pico ancho podría deberse a la interacción de  $W^{6+}$  en sitios tetraédricos como se mencionó en los espectros Al2p. Con base en esta razón, el pico en 530.4 eV puede asignarse a Ti-O-Al o Al-O-W tal como se mostró en los IR de los soportes.

El pico encontrado en  $531.4 \pm 0.2$  eV es asignado a vacantes de  $O^{2-}$  y a grupos hidroxilos M-OH tal como menciona Reddy *et al.* <sup>[198, 200]</sup>, Zhao *et al.* <sup>[166]</sup>, Hu *et al.* <sup>[184]</sup> y Li *et al.* <sup>[204]</sup>. El soporte ATW5 A como se observa en la **Figura 25**, se obtuvo una relación de la cantidad de grupos hidroxilos, estos están relacionados con vacancias de oxígeno  $O^{2-}$  ayudando a la dispersión del Ni de acuerdo a los resultados que se mostrara más adelante. De acuerdo con el área bajo la curva del pico en 531.4, se obtuvo un 39% de grupos OH para el soporte ATW5 A y un 52% de grupos OH para el soporte ATW5 B, teniendo un 13% grupos OH en el soporte ATW5A. A pesar de la concentración de (5% en peso) de tungsteno en ambos soportes, el catalizador de síntesis  $NH_4OH$  modificó la morfología y la especies superficiales generando más grupos OH, de acuerdo a los análisis UV-Vis de la **sección 3.1.7** el aumento en un 13% se debió a  $Al_2(WO_4)_3$  <sup>[201]</sup>. Lo anterior respalda el mayor porcentaje de sitios octaédricos en los espectros Al2p, un 63% en el soporte ATW5B con respecto al 53% del soporte ATW5A. Estos sitios son responsables de sitios ácidos tipo Brønsted asociados a grupos M-OH y Al-O. La intensidad del pico 531.5 eV, está asociada con vacancias de  $O^{2-}$  en regiones deficientes de oxígeno como en la matriz del óxido mixto; estos grupos hidroxilos están unidos a cationes metálicos para mantener el equilibrio, la interacción de  $W^{6+}$  formando  $Al_2(WO_4)_3$  puede compensar la carga generando grupos OH en la superficie. Por lo tanto, la intensidad del pico 531.5 eV asignado a grupos OH está relacionado con la densidad de vacantes  $O^{2-}$  <sup>[205]</sup>, estas vacantes pudieran estar relacionadas con las especies  $Ti^{3+}$ .

**Monometálico**  
**Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
Mexico.

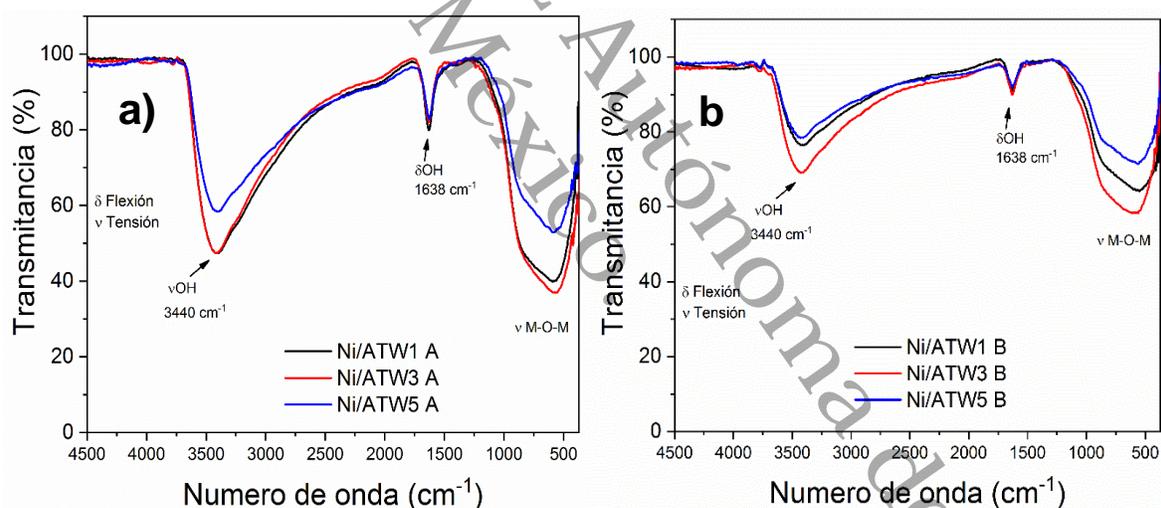
## 4 Resultados y discusiones

### 4.1.1 Resultados y discusiones de los monometálicos Ni/ATW

#### 4.1.2 Espectroscopia IR

Los monometálicos de Ni/ATW reducidos a una temperatura de 450 °C fueron analizados por medio de la técnica de espectroscopia infrarroja FT-IR para observar los cambios en la superficie una vez incorporado el Ni.

Los monometálicos Ni/ATW que se presentan en la **Figura 26**, en la región que corresponden a los enlaces M-O, M-O-M localizado en 500-1000  $\text{cm}^{-1}$ , se observa que después del depósito del níquel, esta región permanece en los espectros Ni/ATW A y Ni/ATW B aún después del depósito de níquel. De acuerdo a los resultados de los soportes, la menor intensidad en esta región puede deberse al depósito de níquel, podría deberse a la formación de especies de níquel, sobre la superficie del soporte.

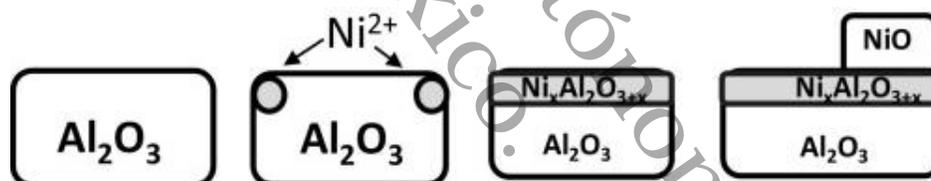


**Figura 26.** Espectros FT-IR de los monometálicos a) Ni/ATW A y b) Ni/ATW B

Las bandas características de la espinela de níquel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  se localizan en un rango de 500-1000  $\text{cm}^{-1}$ . En la **Figura 27** se observa una banda en 650  $\text{cm}^{-1}$  la cual se asocia, principalmente a la vibración del enlace Al-O de la  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  con coordinación octaédrica de acuerdo a Zurita *et al.* [206]; Las frecuencias de estiramiento de Al-O, Ni-O, Al-O-Ni se encuentran entre el rango de 900-450  $\text{cm}^{-1}$ , 850-500  $\text{cm}^{-1}$ , estas contribuciones se observan en los monometálicos tanto en Ni/ATW A y Ni/ATW B,

la banda no es definida, debido a que una temperatura de 450 °C la espinela de níquel se comienza a formar en la superficie del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; esta hipótesis se corrobora con la técnica espectroscopia Raman y XPS. Zhang *et al.* [207] menciona que en 750  $\text{cm}^{-1}$  y 505  $\text{cm}^{-1}$ , las vibraciones observadas en los monometálicos, es debido a la respuesta de los estiramientos de los tetraedros aislados ( $\text{AlO}_4$ ) y a la vibración de estiramiento de los octaedros ( $\text{AlO}_6$ ) y ( $\text{NiO}_6$ ). Estos resultados concuerdan sistema Ni/ATW; la banda ancha en localizada en el rango de 500-1000  $\text{cm}^{-1}$  que se observa en la **Figura 27** es debido a la contribución de las bandas de la  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  de acuerdo a Zurita *et al.* [206].

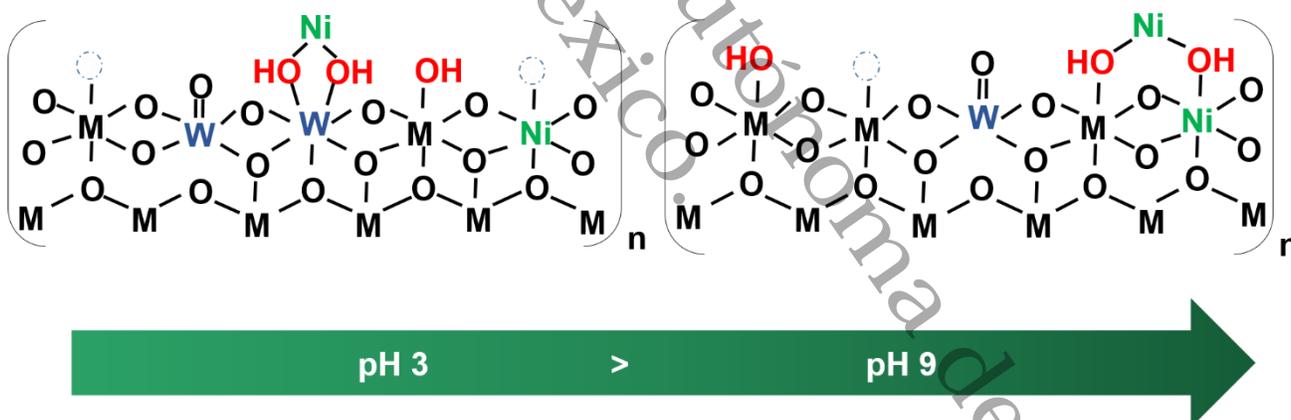
La formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  se da cuando existe interacción de  $\text{Ni}^{2+}$  sobre sitios tetraédricos en zonas abundantes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , estos resultados confirman lo sugerido en los espectros Raman **sección 3.1.4** de un recubrimiento parcial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En base a lo anterior y comparando los resultados FT-IR de los soportes mostrados en la **sección 3.1.3**, debido al método de síntesis; la interacción del  $\text{Ni}^{2+}$  en sitios Lewis principalmente en  $\text{Al}^{3+}$  daría lugar a la  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  sobre el soporte mayormente en zonas abundantes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como se muestra en la **Figura 27**.



**Figura 27.** Esquema de formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [208].

Uno de los factores que pudo haber contribuido a la formación de la espinela de níquel, fue deshidroxilación generada debido al método síntesis, donde al eliminar grupos OH disminuyendo la intensidad de las bandas en 3440  $\text{cm}^{-1}$  y 1640  $\text{cm}^{-1}$  asociada a grupos OH, se generaron sitios Lewis, dichos sitios ayudaron a la dispersión del Ni sobre el soporte, a su vez a la difusión de las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  dentro de la estructura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coordinándose en sitios que no fueron ocupados por un catión  $\text{Al}^{3+}$  lo que podría dar lugar a la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  superficial como se muestra en la **Figura 27** [208]. La formación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  puede ser por el anclaje del níquel en grupos OH por efecto del pH [209], lo que podría haber ocasionado un decremento en las bandas de los grupos hidroxilos, al enlazarse en estos sitios, la

existencia de esta especie el efecto de pH en el soporte tuvo en efecto en la interacción de OH y Ni tal como se en la **Figura 28**. Las bandas en  $3500\text{ cm}^{-1}$  asociados a los grupos OH en el monometálico Ni/ATW A, se mantienen similar a los espectros FT-IR de los soportes ATW A; estas bandas pertenecen mayormente a grupos OH fuertes que se mantuvieron después de la reducción de Ni, y se encuentran enlazados sobre el W. El tungsteno estabiliza la superficie ocupando vacancias generadas por la deshidroxilación, la intensidad de las bandas en  $3440\text{ cm}^{-1}$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$ , cuando se utiliza ácido acético, hay una mayor población de grupos OH debido al aumento el número de coordinación de los metales del soporte como se mencionó anteriormente en la **sección 3.1.3**, generando una mayor población de grupos OH en contraste cuando se utiliza  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Esto es consistente de acuerdo a los análisis de XPS de la **sección 3.1.9.4** hay una mayor interacción de  $\text{WO}_3$  con el  $\text{Ti}^{4+}$  en el sistema a pH 9 de los soportes por lo que esta interacción supondría una menor población de OH en contraste al sistema a pH 3.

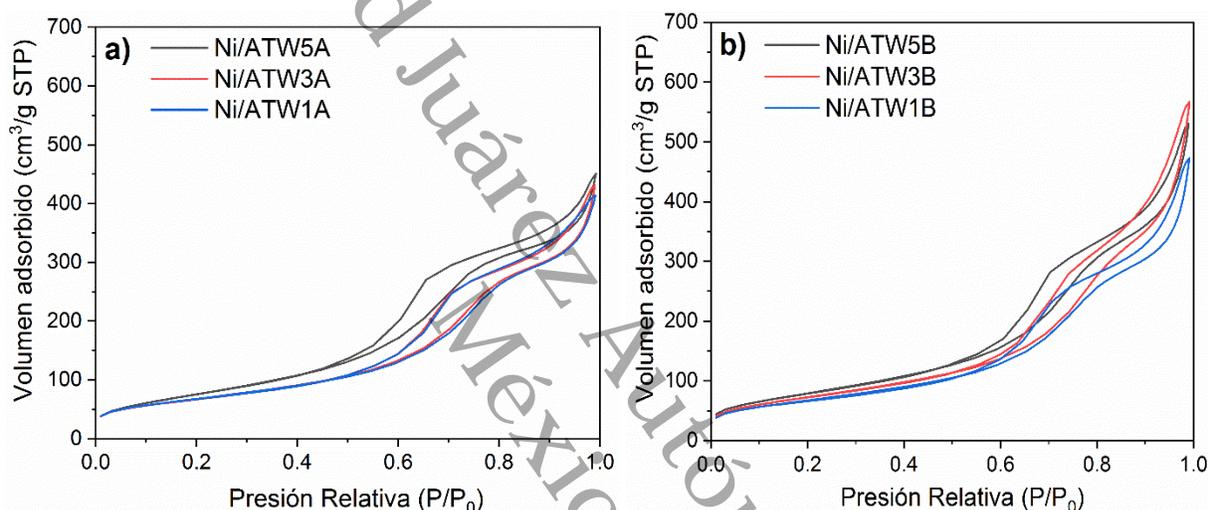


**Figura 28.** Esquema de grupos hidroxilos en relación al pH (M= Al, Ti, W, o Ni) [147].

#### 4.1.3 Fisisorción de $\text{N}_2$

Las propiedades texturales de los monometálicos se analizaron con la técnica de fisisorción de nitrógeno, con la cual se calculó el área superficial, tamaño promedio de poro y volumen de poro. Lo que permitió conocer las propiedades texturales una vez que se realizó el depósito de níquel.

Las isothermas de los monometálicos, se presentan en la **Figura 29**, podemos observar como son similares a las isothermas de los soporte ATW A y ATW B. No tuvieron cambios en el tipo de isoterma con el depósito de níquel. Lo que indica que hay una buena estabilidad estructural a pesar del tratamiento reductor a 450° C siguen teniendo una isoterma tipo IV característicos a materiales mesoporosos. Todas las isothermas de los monometálicos, presentaron un lazo de histéresis tipo H1 y tipo H2. En un rango de  $(P/P_0)$  0.5-1 lo que indica la estructura porosa de los materiales se mantuvo.



**Figura 29.** Isotherma Adsorción-Desorción de los monometálicos a) Ni/ATW A y b) Ni/ATW B.

En la **Figura 29** tanto en los monometálicos Ni/ATW A y Ni/ATW B, el volumen de absorción es menor respecto a los soporte ATW A y ATW B ver **Figura 13**. De acuerdo con esta información, las isothermas, en los monometálicos muestran un descenso debido a la obstrucción de los poros ocasionada por depósito de níquel, generando poros de menor a 6 nm respecto al soporte. La forma de las isothermas de los monometálicos fue similar respecto al soporte teniendo catalizadores mesoporosos, en cuanto al lazo de histéresis se mantuvo a una presión relativa  $(P/P_0)$  0.7, conservando la misma forma de acuerdo a los soportes. Esto indica que la geometría de los poros con el depósito de níquel no colapsó, manteniendo la misma geometría que el soporte es decir de forma de botella de tinta. La estabilidad térmica del monometálico podría deberse varios factores, entre ellos se encuentra

el porcentaje alto de titanio como menciona Escobar *et al.* [136]; por otro lado Zhang preparó catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conservando la estructura y geometría de los poros del soporte, a pesar del depósito de Ni y temperaturas superiores a los 700° C, esta estabilidad térmica es debido a la fuerte interacción entre Ni y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en concentración de 35% a 50% en p/p de níquel y a temperaturas de 400° C hasta 800° C se mantiene la estructura debido a la presencia NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dándole estabilidad e integridad a la estructura hasta altas temperaturas. De acuerdo a los resultados la estabilidad de la estructura se debe a la sinergia entre el TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su interacción con las partículas de Ni.

Lo anterior ayudaría a explicar la disminución de un (~37%) en el área superficial en los monometálicos Ni/ATW1 A y Ni/ATW3 A con respecto al soporte, debido al bloqueo debido a la carga metálica. Para el material Ni/ATW5 A se observó solo una pérdida del (~ 14%). En la **Tabla 9** se puede observar una mayor estabilidad cuando el soporte contiene 5% de tungsteno p/p, en concentraciones <5% el volumen de poro disminuye y diámetro de poro aumenta, esto podría indicar un colapso parcial de los poros debido al menor diámetro de poro por efecto del aditivo acomplejante. Este cambio ligero en la estructura implica una distribución uniforme del níquel en la superficie del soporte de forma similar presentó Li *et al.* [168] al incorporar Ce en la superficie del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la disminución del área superficial está relacionado con la buena dispersión de la carga metálica sobre la superficie difundiéndose en los poros. De acuerdo a los resultados BET del soporte el área específica y la estructura de los poros promueve efectivamente la dispersión de las especies Ni<sup>2+</sup> en la superficie y dentro de la red cristalina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y lo que llevaría a forman la fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> esto de acuerdo con Zhang *et al.* [106]

**Tabla 9.** Propiedades texturales de los monometálicos Ni/ATW A.

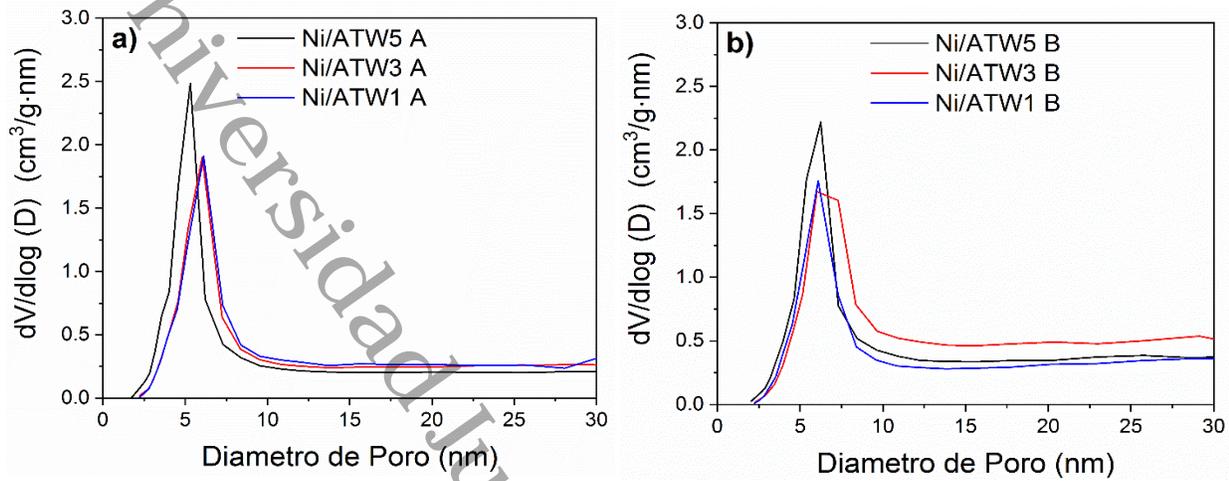
Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro promedio (nm)
Ni/ATW1 A	245.9	0.59	6.9
Ni/ATW3 A	245.9	0.59	6.9
Ni/ATW5 A	321.6	0.64	5.7

Por otro lado los resultados obtenidos de los materiales Ni/ATW a pH 9 fueron similares a los catalizadores Ni/ATW a pH 3 de acuerdo a la **Tabla 10**. En los materiales Ni/ATW1 B y Ni/ATW3 B, el área superficial disminuyo un 33% y 20% respectivamente. En cambio el material Ni/ATW5 B el área superficial disminuyo 2%. Estos resultados indican que con una carga superficial al 5% de tungsteno en medio básico existe buena dispersión del níquel, esto puede ser debido a la generación de mayor carga negativa generado por las vacancias de la deshidroxilación de grupos OH, de acuerdo a los resultados de la **sección 4.1.1**, la disminución de la banda de los grupos hidroxilos puede estar asociada con la difusión del níquel sobre grupos OH generados por el contenido de Tungsteno ver **Figura 27**.

**Tabla 10.** Propiedades texturales de los monometálicos Ni/ATW B.

Material	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	$V_{BJH}$ ( $cm^3g^{-1}$ )	Diámetro de poro promedio (nm)
Ni/ATW1 B	244.3	0.62	7.6
Ni/ATW3 B	282.3	0.77	8.4
Ni/ATW5 B	317.1	0.73	7.2

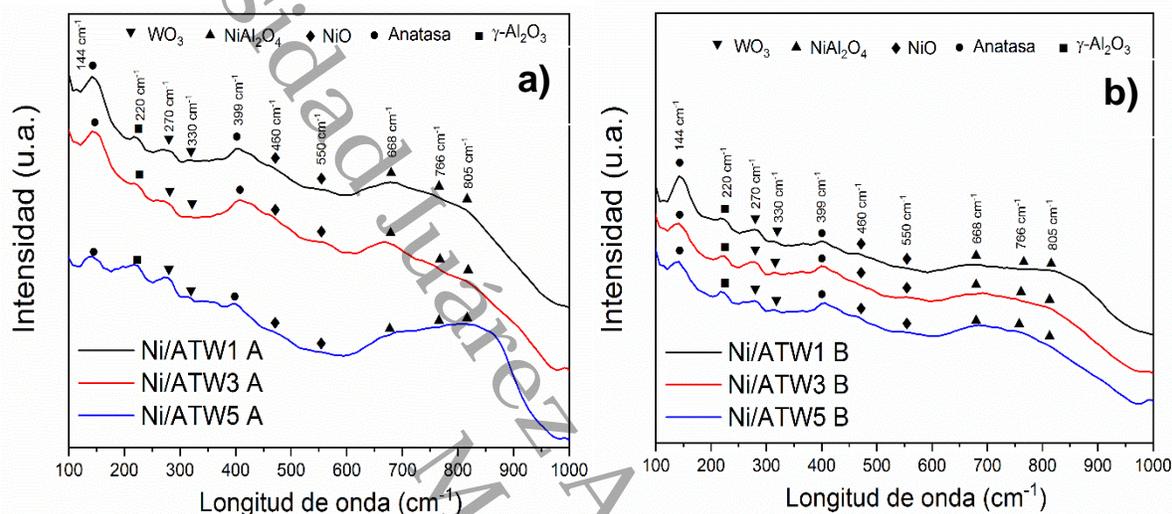
En la **Figura 30** se presenta la distribución del tamaño de poro promedio para los monometálicos Ni/ATW A se encontró un rango de 5-6 nm. Para los materiales Ni/ATW B se encontró 7-8 nm. Los tamaño de poro en el sistema ácido siguen siendo menores respecto al sistema básico, esto indica una estabilidad en los materiales a medida que la carga de tungsteno aumenta.



**Figura 30.** Distribución de tamaño de poro de los monometallicos a) Ni/ATW A y b) Ni/ATW B.

#### 4.1.4 Espectroscopia Raman

Los resultado obtenidos de los monometálicos Ni/ATW A y Ni/ATW B se presentan en la **Figura 31**, al igual que los soportes, se efectuaron para determinar la estructura y las fases presente después del depósito de níquel.



**Figura 31.** Espectroscopia Raman a) Ni/ATW A y Ni/ATW B.

Es interesante notar, como en zona de  $100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  tanto en los monometálicos Ni/ATW A y Ni/ATW B se observan las misma señales que los soportes, antes del depósito de níquel, manteniendo señales de baja intensidad, que como se discutió en la **sección 3.1.4** son bandas asignada la fase anatasa  $\text{TiO}_2$  [150],  $\text{WO}_3$  [210], así como la estructura  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [149].

El óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) tiene una estructura tipo  $\text{NaCl}$ , donde los iones  $\text{Ni}^{2+}$  se encuentran sitios octaédricos, de acuerdo a Chan *et al.* [211] la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ocurre por interacción del  $\text{NiO}$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas superiores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , esta espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  tiene una estructura inversa, esto quiere decir que las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  puede estar ocupando tanto sitios octaédricos como tetraédricos. El óxido de níquel cristalino  $\text{NiO}$  [211] exhibe 2 bandas ambas localizadas en  $460\text{ cm}^{-1}$  y  $550\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento de  $\text{O-Ni-O}$  que pudieran provenir de la fase  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  formada sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  [212]. Esta fase se forma en un entorno básico ( $\text{pH} > 6.5$ )

donde los iones  $\text{Ni}^{2+}$  precipitan por los grupos OH en la superficie del soporte; la banda localizada en  $550\text{ cm}^{-1}$  evidencia el anclaje de Ni en grupos OH estos datos concuerda con la literatura [212, 213] estas especie de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  transfiere las especies  $\text{H}^+$  y las transfiere a la superficie de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  por efecto spillover [214] donde puede reaccionar con el LA para llevar acabo la hidrogenación a GVL. La baja temperatura de reducción de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ; a esta temperatura la nucleación de la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  es lenta, lo que resulta una difusión más paulatina de los iones  $\text{Ni}^{+2}$  en la estructura espinela de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , como menciona Menon *et al.* [191], la presencia de  $\text{TiO}_2$  en el soporte tiene un efecto de resistencia a la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , esto puede atribuirse a la dispersión de la partículas de Ni sobre Ti, lo que puede obstruir la interacción entre la partículas de Ni y Al, estas especies de níquel sobre Ti son más fácil de reducir que las especies de Ni sobre Al; la disminución de la banda localizada en  $144\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{TiO}_2$ ),  $270\text{ cm}^{-1}$  y  $330\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{WO}_3$ ) confirma que las partículas de níquel se encuentran sobre el  $\text{TiO}_2$  en forma de  $\text{NiO}$  o  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , el aumento del porcentaje de  $\text{WO}_3$  en el soporte mejorara la dispersión sobre el titanio, la anchura del banda en  $144\text{ cm}^{-1}$  podría deberse a la distorsión que genera el Ni sobre el titanio [129], esto se analiza con más detalle en el mapeo elemental MEB y espectroscopia XPS.

La interacción de  $\text{NiO}$  y alúmina a temperaturas relativamente bajas entre  $400\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ , da como resultado la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [215]. En la **Figura 31**, todos los espectros Raman exhiben una banda ancha localizada entre  $590\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo a calvo *et al.* [216] en esta zona se localizan las bandas de mediana/alta frecuencia asignadas a  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , en mediana frecuencia corresponden  $T_{g2}$  ( $596\text{ cm}^{-1}$ ) y de alta frecuencia  $A_{1g}$  ( $686\text{ cm}^{-1}$  y  $766\text{ cm}^{-1}$ ), este espectro es típico de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  policristalino, con una distribución de los iones de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  totalmente invertida, caracterizado por tener una ocupación aleatoria de los sitios octaédricos tanto por iones  $\text{Al}^{3+}$  como  $\text{Ni}^{2+}$ , preferentemente de una ocupación de sitios octaédricos ocupados por  $\text{Al}^{3+}$  debido al radio iónico más pequeño en comparación con  $\text{Ni}^{2+}$ . De acuerdo esto, las bandas entre  $590\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  es debido a las contribuciones de las vibraciones de la  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ; la baja intensidad, se debe a la baja temperatura de síntesis y a la carga de Ni sobre zonas de  $\text{TiO}_2$ . Este hecho confirma el descenso

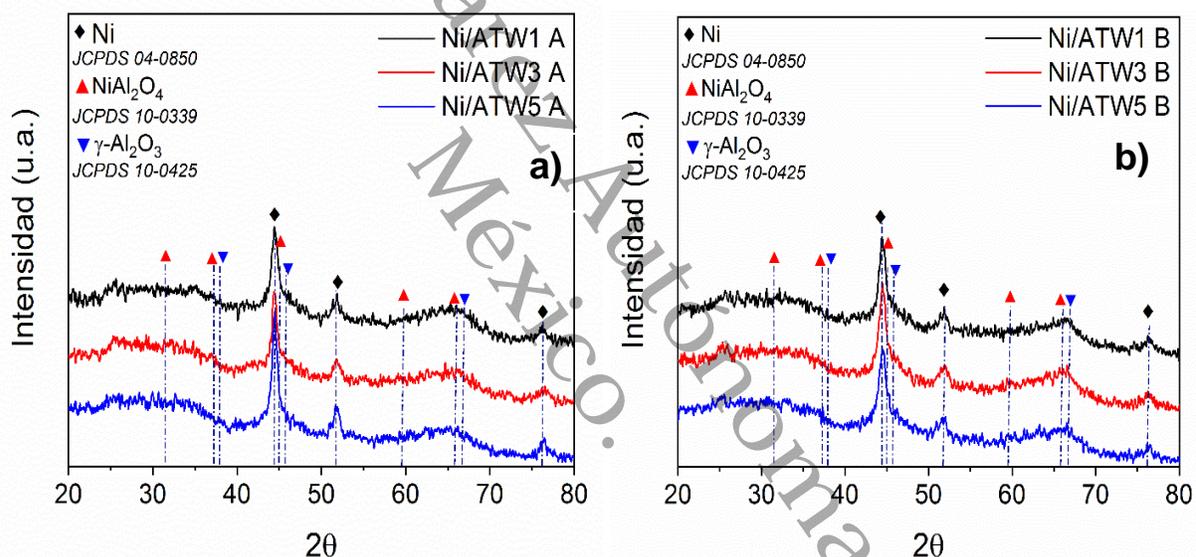
en la intensidad de la banda que se atribuye a la formación de la  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . De igual manera en los trabajos Jia *et al.* [217], realizo una serie de catalizadores a diferentes temperatura, cuando la temperatura era superior a los 700 °C, los resultados Raman mostraron una banda ancha en  $805\text{ cm}^{-1}$ , estos resultados son similares a los monometálicos, lo que una vez más confirma que la banda localizada  $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  es debido a la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Estos resultados son congruentes debido a que aparecen después del depósito de níquel en comparación a los soportes, donde en esta zona era amorfa debido al efecto fluorescencia de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , esto sugiere que hay un recubrimiento parcial del óxido de aluminio, lo que facilito la dispersión y difusión de los iones de  $\text{Ni}^{2+}$ . De acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopia Raman y DRX sugieren que este se encuentra cubierto por el óxido de aluminio, los resultados Raman de los soportes sugieren este hecho.

Sin embargo tampoco se observó la banda características al óxido de níquel, esto podría indicar la interacción de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  sobre el soporte de los especies de níquel que no fueron reducidos, el  $\text{NiO}$  cristalino.

#### 4.1.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados de los materiales monometálicos preparados con 10% de Ni por el método de suspensión se muestran en la **Figura 32**. Se observan señales en  $2\theta = 44.5^\circ$ ,  $51.8^\circ$  y  $76.3^\circ$  correspondientes a los planos (111), (200) y (220) respectivamente. Estos picos se identificaron utilizando la ficha técnica JCPD-04-0850, que pertenece a la especie de Ni metálico con una fase cristalina FCC (cubica centrada en el cuerpo); esta estructura de Níquel metálico se encuentra presente en todos los materiales tanto como en los soportes preparados a pH 3 como a pH 9.



**Figura 32.** Difractogramas de a) Ni/ATW B y b) Ni/ATW A.

El método de síntesis de los materiales monometálicos genera una reestructuración del soporte, que están asociadas a las condiciones de síntesis. En todos los monometálicos y de acuerdo a la ficha técnica JCPD 10-0339 se encontraron señales débiles asignadas a la fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , estos picos estuvieron presente de igual manera en los soportes, la presencia aún después la incorporación de Ni puede deberse a una transición de fase entre la fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , debido a la fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con parámetros de red similares a la fase espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Sin embargo, de

acuerdo a Zou *et al.* [218] un desplazamiento de las señales de difracción a ángulos menores y aumentando de intensidad del pico de difracción a  $46.8^\circ$  con respecto al pico a  $66.7^\circ$ , puede indicar el crecimiento de la fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  debido a un recubrimiento sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  (anatasa). Lo anterior, por consecuencia del método de suspensión en la síntesis del material monometálico, provoca la deshidroxilación de la superficie generando vacancias de oxígeno mejorando la dispersión del Ni y a su vez la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [216] en la superficie. De acuerdo con estas consideraciones, puede afirmarse que no al no detectarse fase de NiO, es posible que se encuentre en nanopartículas indetectables por esta técnica, dispersa sobre soporte, parte de ellas reducidas a Ni metálico y difundidas sobre la matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formando  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Por otro lado de acuerdo a Zeng *et al.* [215] el níquel se dispersa de una manera eficaz sobre la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  teniendo una buena interacción Metal-Soporte. La formación de la fase espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  en los materiales monometálicos se puede llevar por las especies NiO que pueden generarse durante el método de síntesis; por interacción de NiO con la superficie del soporte en zonas abundantes de aluminio a temperaturas relativamente bajas ( $400\text{-}450^\circ\text{C}$ ) [219] por la migración de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  la superficie del soporte como indico los resultados de espectroscopia Raman.

En los materiales Ni/ATW A y Ni/ATW B se observa una débil señal en la base del pico  $44.5^\circ$ , esto puede deberse a la superposición de los picos de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  en  $45.2^\circ$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   $45.6^\circ$ ; por otro lado la mayoría de los picos característicos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 10-0425) se superponen con a los picos de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (JCPDS 10-0339). Un pico en  $65.8^\circ$  característico de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , se observa junto al pico  $67^\circ$  de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , si bien la temperatura de reducción no fue suficiente para la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  por la interacción de NiO dentro de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se ha reportado [218] que es muy común que se llegue a formar una espinela a nivel superficial, por lo que la temperatura de reducción de  $450^\circ\text{C}$  podría reflejar baja intensidad en los picos atribuido a una espinela superficial no estequiometría  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ; la temperatura de reducción influye de gran manera en la interacción de la formación de esta fase. Por

otro lado, utilizar un segundo metal como el  $TiO_2$  en el soportes minimiza la formación de  $NiAl_2O_4$ , ya las especies de  $Ti^{4+}$  exhiben una resistencia a la formación de  $NiAl_2O_4$ , obstruyendo la fuerte interacción de Ni sobre  $Al_2O_3$  en consecuencia las especies de Ni dispersas sobre  $TiO_2$ , lo que mejoran su reducibilidad de las especies de óxido de níquel [215], este hecho nos indica que hay una segregación de fase, la sustitución de  $Ti^{4+}$  en la matriz de  $Al_2O_3$  podría debilitar la interacción de Ni para formar  $NiAl_2O_4$ .

Para calcular el tamaño de cristal de la estructura de  $Ni^0$  se utilizó el pico característico en  $45^\circ$ . En la **Tabla 11** y **Tabla 12** podemos observar como el tamaño de cristalito metálico se ve modificando acuerdo al pH se utilizó en la síntesis de los soportes.

Usando la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de cristalito ( $D_p$ ):

$$D_p = \frac{(K = 0.9)(\lambda = 1.54056 \text{ \AA})}{(\beta = FWHM)\cos(\theta = \text{angulo de Difraccion})}$$

Donde:

$K$  = Factor esférico

$\lambda$  = longitud de onda nm

$\beta$  = altura media del pico característico (radianes)

$\theta$  = ángulo de difracción (grados)

**Tabla 11.** Tamaño de cristalito Ni metálico del catalizador Ni/ATW A calculado por la ecuación de Scherrer.

Catalizador	Tamaño del Cristal (nm)
Ni/ATW1 A	9.46
Ni/ATW3 A	10.46
Ni/ATW5 A	9.87

**Tabla 12.** Tamaño de cristalito Ni metálico del catalizador Ni/ATW B calculado por la ecuación de Scherrer

Catalizador	Tamaño del Cristal (nm)
Ni/ATW1 B	8.89
Ni/ATW3 B	8.33
Ni/ATW5 B	9.94

Se obtuvo un tamaño de cristalito mayor en los monometálicos Ni/ATW A que en los Ni/ATW B, esto debido a la variación de pH que modifica las propiedades texturales en los soportes. En los resultados obtenidos por la técnica de fisisorción de Nitrógeno, se observó cómo se modifica el área superficial y el diámetro de poro, obteniendo poros pequeños y área grande cuando en los soportes es utilizado el ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) como aditivo complejante, en contraste cuando se utiliza hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ); en el primer contacto de la solución con el soporte, el catión Metálico de  $\text{Ni}^{2+}$  es solvatado por el  $\text{H}_2\text{O}$  presente, los cationes de acuerdo de Huang *et al.* [220] se pueden fijar en 2 grupos hidroxilos adyacentes, grupos hidroxilos generados  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  por la hidratación del soporte que pueden ayudar la difusión de los iones los iones  $\text{Ni}^{2+}$  dentro de la del soporte, con el tratamiento con  $\text{H}_2$  se eliminarían grupos OH lo que haría que la concentración de grupos hidroxilos disminuya, tal como se vio como se vio en FT-IR **sección 4.1.1** por la interacción del níquel, puede empezar a nuclearse sobre o alrededor de los átomos metálicos ya fijados.

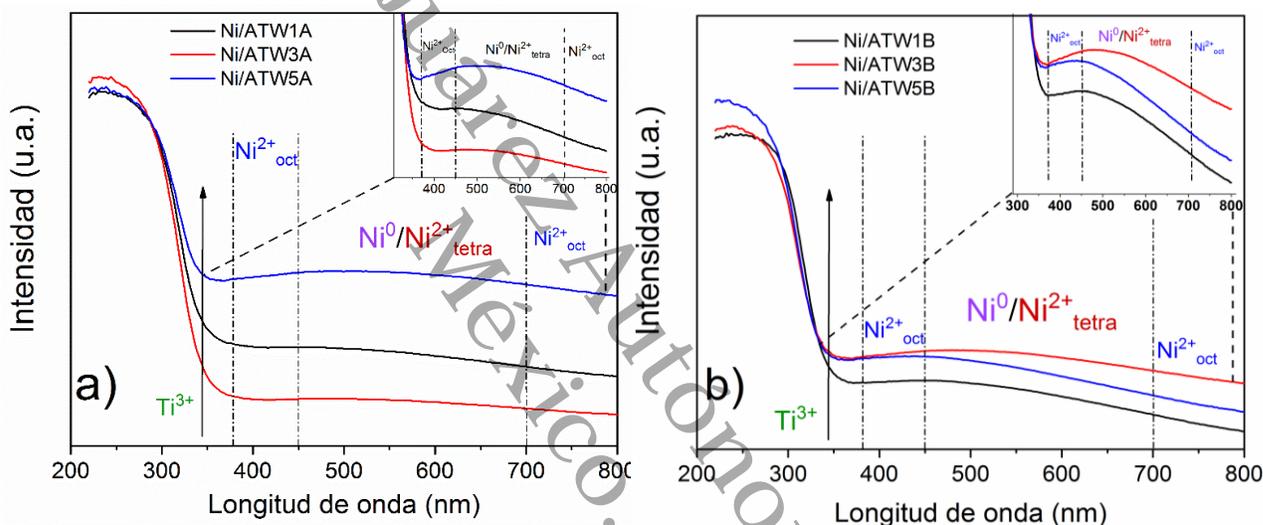
Es posible que el níquel metálico se encuentre creciendo en la periferia o sobre los átomos de Titanio-tungsteno; la fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  de acuerdo a Garbarino *et al.* [208] se encuentra creciendo dentro de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  donde los sitios que no fueron tomados por un catión de  $\text{Al}^{3+}$  por el reordenamiento, están disponible y tienden a ser ocupados por especies  $\text{Ni}^{2+}$  que se difunden por sitios OH, se han reportado que pueden formarse  $\text{Ni}^{+3}$  no estequiométrico, al ocupar un sitio octaédrico. Los  $\text{Ni}^{2+}$  al difundirse dentro de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tienden a formar  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

absorbe más iones  $Ni^{2+}$  que el titanio por vacancias presentes y por su área superficial mayor. El Ti y W son elementos que tienen buena interacción, ambos pueden ocupar vacancias generadas por las especies de  $Al^{3+}$ , disminuyendo la formación de  $NiAl_2O_4$  como se presenta en trabajos de Zeng *et al.* [215] utilizando 5% en peso de Titanio.

De acuerdo con la **Tabla 11** con una concentración del 5% en peso de tungsteno a pH ácido, se encontró un tamaño de cristalito de Ni mayor. La interacción del W con el Ti y con los sitios generados por el  $Al^{3+}$ ; proporciona un crecimiento aparente de la fase activa del  $Ni^0$ , al inhibir la difusión del Ni hacia los sitios tetraédricos u octaédricos disponibles, es posible que sean tomados por las especies de  $W^{6+}$  o  $Ti^{4+}$  minimizando la formación de la  $NiAl_2O_4$ ; al parecer en pH básico al haber más población grupos OH provee una matriz adecuada para la formación de especies  $NiAl_2O_4$  [221], la cantidad de níquel libre reducible es menor por la difusión de la especie de níquel por los grupos OH en sitios generados por  $Al^{3+}$  formando una espinela generando un crecimiento más lento el crecimiento de la fase de Ni metálico [222].

#### 4.1.6 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

En comparación con los soportes presentados en la **sección 3.1.7**, se observa una modificación en las bandas de los espectros en el rango de 350-800 nm, debido a la carga metálica de níquel. Los resultados de los espectros de los monometálicos Ni/ATW que se muestran en la **Figura 33**. En el rango de 375-450 nm y 700-750 nm se relaciona a las especies de Ni en coordinación octaédrica ( $\text{Ni}^{2+}_{\text{oct}}$ ) y en el rango de 450-700 nm se asocia a una coordinación tetraédrica ( $\text{Ni}^{2+}_{\text{tetra}}$ ) debido a su configuración electrónica de  $3d^8$  [213, 223-225].



**Figura 33.** Espectroscopia de los monometálicos a) Ni/ATW A y b) Ni/ATW B.

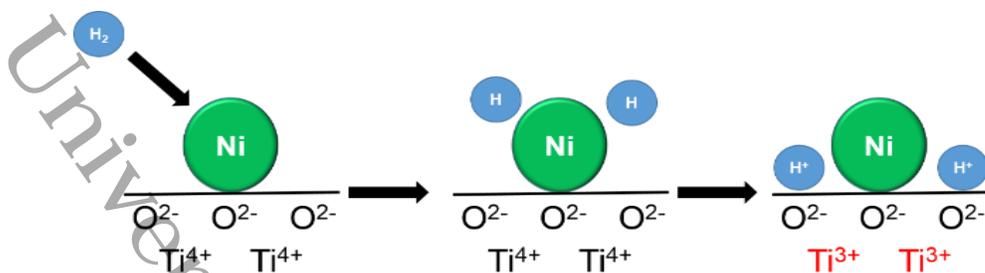
Los espectros obtenidos en nuestro sistema  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$  son similares a los obtenidos por Gullapelli *et al.* [224], utilizando un sistema  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  mencionan que la posición de las bandas en 350-450 nm y 700 nm favorece la coordinación de las especies de  $\text{Ni}^{2+}$ , la relación de coordinación es en función de la temperatura y de la carga de níquel. Obteniendo NiO a una carga metálica mayor del 20% en p/p y menor a esta carga se favorece la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  de acuerdo a Gullapelli *et al.* [224].

La modificación de la banda en 220-350 nm y 360-380 nm está relacionada a NiO en coordinación octaédrica, el aumento en la intensidad en 345 nm pudiera estar

relacionada con el crecimiento de NiO, por otro lado en 510 nm está relacionado a transiciones  $\nu_2$  ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ) con una coordinación octaédrica <sup>[217]</sup>; esta especie no se pudo identificar en difracción de rayos X de la **sección 4.1.4**, por lo que esta banda está asociada a la espinela de níquel.

De acuerdo a Zurita-Méndez *et al.* <sup>[206]</sup> y Scheffer *et al.* <sup>[194]</sup> la modificación en la región de 220-350 nm respecto al soporte se debe a la transferencia de carga d-d ( ${}^3A_{2g} / {}^1T_{1g}$ ) de  $O^{2-} \rightarrow Ni^{2+}$  de sitios  $Ni^{2+}_{oct}$  que se encuentra asociado a  $NiAl_2O_4$ . La región intensa en 450-700 nm, se asociaron a las bandas de  $\nu_3$  ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P)) y  $\nu_2$  ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ) que resultaron de las transiciones d-d de iones  $Ni^{2+}$  alojados en sitios octaédricos, lo que supone la existencia de especies de  $Ni^{3+}$  que los sitios octaédricos son ocupados por  $Ni^{3+}$  dentro aluminato de níquel  $NiAl_2O_4$ . Estas bandas se deben a la absorción de  $Ni^{2+}$  en coordinación tetraédrica y  $Ni^{3+}$  en coordinación octaédrica <sup>[223]</sup> tal como lo confirman los resultados de difracción de Rayos y espectroscopia Raman **sección 4.1.3 y 4.1.4**. Por otro lado, la banda en 370-450 nm se debe podría deberse a la interacción de  $Ni^{2+}$  con coordinación  $Ni^{2+}_{oct}$  con especies de tungsteno formando  $NiWO_4$  esta especie tiene bandas características en 280 nm, 370 nm y 740 nm de acuerdo a estudios a Scheffer *et al.* <sup>[194]</sup> sin embargo, en los resultados de difracción de rayos X no se identificó patrones asignado a estas fase.

La modificación en la intensidad de las bandas en 500 nm podría deber a las vacancias oxígenos generadas por la reducción de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  debido a la reducción de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^0$  <sup>[226]</sup> ver **Figura 34**. El aumento en la banda de absorción puede deberse al grado de vacancias que genera las especies de  $Ti^{3+}$ , en la **Figura 35** se presenta un esquema para ilustrar la contribución de la distorsión de la red superficial por la formación de defectos debido a  $Ti^{3+}$  <sup>[227]</sup>.

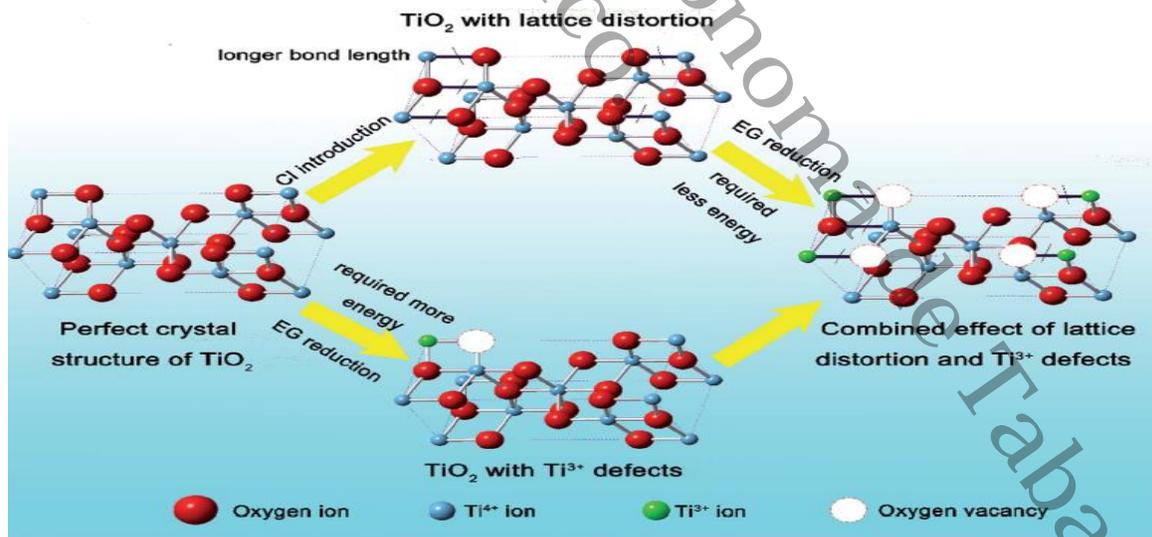


**Figura 34.** Adsorción de H<sub>2</sub> en Ni y desbordamiento de átomos de H al TiO<sub>2</sub> soporte, produciendo protones y cationes Ti<sup>3+</sup> [226].

Trabajos previos [228, 229] han informado que utilizando iones de halógenos durante la preparación del soporte podrían ajustar la morfología debido a la mayor electronegatividad. El W tiene una mayor electronegatividad que el Ti, esto genera una expansión en la red; esta mayor longitud de enlace favorecería energéticamente a la generación de vacantes de oxígeno a partir de TiO<sub>2</sub> debido a una menor energía de enlace. En la **Figura 34** se observa un aumento en la absorbancia en la región visible aumenta a medida que el porcentaje de WO<sub>3</sub> es mayor en el soporte, generado como ya se mencionó por la distorsión debido al WO<sub>3</sub> en la red de TiO<sub>2</sub> en consecuencia al tratamiento reductor. Este reajuste en la estructura generaría que el flujo de electrones de la banda de conducción de WO<sub>3</sub> a la banda de valencia de más cercana del TiO<sub>2</sub>, lo que suprime la transferencia de electrones desde la banda de valencia del TiO<sub>2</sub>, esta interacción reduce la recombinación de par electrón hueco como menciona Pan *et al.* [186], de modo que la banda de valencia ejercerá fuertes propiedades oxidantes, mientras que la banda de conducción de TiO<sub>2</sub> ejercerá propiedades reductoras, de modo que el aumento en la intensidad de las bandas es debido a la influencia de tungsteno inhibiendo la recombinación de electrones aumentando las especies Ti<sup>3+</sup> y en consecuencia vacancias generadas superficialmente.

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, la fase de níquel metálico podría formarse sobre zonas abundantes de TiO<sub>2</sub>, esto debido a la transición de la banda de valencia t<sub>g2</sub> del Ni (3d) ya que se encuentra en la parte inferior de la banda de conducción, dicho aumento en los espectros es generando debido al Níquel, esto implica que el depósito de níquel mediante el método de síntesis induce a la

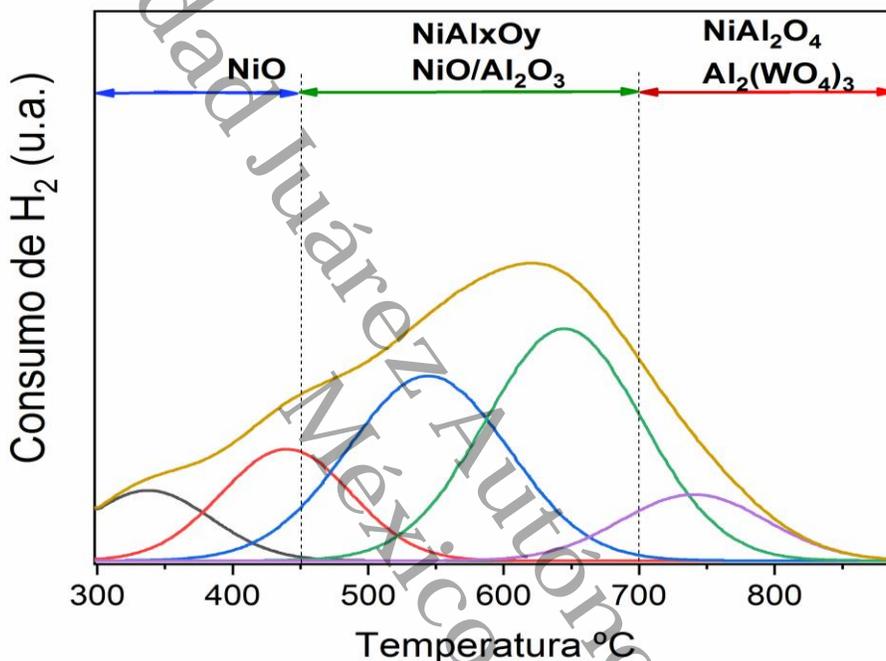
generación de  $Ni^{3+}$  es posible de acuerdo a Pan *et al.* [186] debido a la interacción de  $Ni^{2+}$  con la banda de conducción del soporte se podría llegar la oxidación de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^{3+}$  y la sustitución de  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  en sitios de  $Al^{3+}$ . Con el tratamiento reductor, ocurre una deshidroxilación en la superficie ver **sección 4.1.1**, lo que genera un reordenamiento en la estructura del soporte, donde especies como  $Ni^{2+}$  y  $W^{6+}$  podría sustituir al  $Ti^{4+}$ , generando  $Ti^{3+}$  debido al exceso de carga; lo que lo compensa con la transferencia de electrones y las especies de  $W^{6+}$  ayudarían a reducir la recombinación del  $TiO_2$ , generando la oxidación de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^{3+}$  que se encuentren dentro de la red tal como menciona Khan *et al.* [230] donde menciona que utilizando  $Fe/TiO_2$ , el  $Fe^{3+}$  se sustituye por  $Ti^{4+}$  en la red de  $TiO_2$  y como resultado de la compensación de carga, las vacantes de oxígeno y los centros de  $Ti^{3+}$  son producidos. Los resultados sugieren que existe una reducción más efectiva del níquel en la superficie de  $TiO_2$  que en  $Al_2O_3$ . En zonas donde se encuentra  $Al_2O_3$  se forma  $NiAl_2O_3$  donde puede ocupar  $Ni^{3+}$  sitios octaédricos que son más difíciles de reducir [105] ver **sección 4.1.7**. Por lo tanto la banda entre 500-700 nm confirma la resonancia de plasmón de las nanopartículas de níquel, este comportamiento se ha identificado en trabajos anteriores [231].



**Figura 35.** Esquema que ilustra cómo la distorsión reticular contribuye a la introducción de vacantes de oxígeno [227].

#### 4.1.7 Reducción a Temperatura programa de H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>)

En la **Figura 36**, se muestran los perfiles, registrados durante la reducción a temperatura programada de los catalizadores monometálicos Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B. esta técnica permite estudiar fases reducibles que cuya concentración se encuentran por debajo del límite de detección como es por difracción de rayos X.



**Figura 36.** TPR-H<sub>2</sub> de Ni/ATW1 A

Los resultados obtenidos por los perfiles de reducción a temperatura programada TPR son coherentes con los estudios realizados por la técnica de DRX, SEM donde se identificó la especie de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y por medio de la técnica de XPS se confirmó la especie de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dicho análisis se explicara más a detalle en **sección 4.2.9**.

En la **Figura 36**, donde se muestran los perfiles de reducción del consumo de hidrogeno de los catalizadores Ni/ATW1 A. En el rango de 300-450 °C es atribuido a la reducción de NiO a Ni<sup>0</sup>, esta reducción se lleva en un solo paso (NiO + H<sub>2</sub> → Ni + H<sub>2</sub>O) encontrándose en menor proporción y de menor tamaño de partículas ya que de acuerdo a la literatura mencionan que a un tamaño de partícula grande

necesitan mayor temperatura de reducción. De acuerdo técnica DRX no se observó señales a la estructura cristalina de NiO **ver sección 4.1.4** por lo que se encuentran en tamaños menores a 3 nm de acuerdo al límite de detección de la técnica.

De acuerdo a Ewbank *et al.* [232], NiO “libre” es aquel níquel que se encuentra en la superficie del catalizador en forma de óxido de níquel a una temperatura de reducción menores a 450 °C. En la sección I de la **Figura 36**, ocurre la reducción de NiO a Ni en la superficie del soporte que se encuentran con una menor interacción con el soporte en un rango de 300-450 °C, posiblemente sea especies de Ni con interacción con TiO<sub>2</sub> [215]. Así mismo en literatura se menciona la reducibilidad de las especies de Ni soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y esto como varía en función de la carga metálica. Zeilnski *et al.* [233] menciona como se crea una capa uniforme de aluminato de níquel estequiométrico solo sobre superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuando se tiene una carga de esta el 20% en peso. Por su parte Gao *et al.* [234] menciona que la reducción de estas especies se encuentran en la sección II localizada a una temperatura de entre 450-750 °C debido a una interacción suave con el soporte principalmente con el NiO-Al y NiO-W pero con alto contenido de NiO; esta zona se asocia a la reducción de especies de Ni<sup>2+</sup> que se encuentran formando un aluminato superficial NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no estequiométrica, altamente disperso en la superficie del soporte [233]. Kumar *et al.* [235] y Yang *et al.* [236] mencionan que estas especies se reducen a temperaturas superiores a 550 °C, por lo que el WO<sub>3</sub> al estar en contacto con el Ni promueve su dispersión e interacción con el soporte. De la misma manera, en esta zona se lleva la reducción de Ti<sup>4+</sup> a Ti<sup>3+</sup> a una temperatura de 550 °C generada debido al spillover, la activación del H<sub>2</sub> sobre sitios Ni, lo que disocia homolíticamente el H<sub>2</sub> [237-239] **ver Figura 34**.

Por su parte Velisoju *et al.* [239] menciona que cuando el WO<sub>3</sub> está en contacto con el TiO<sub>2</sub> no muestra ninguna señal de reducción incluso hasta 1000 °C; por lo que para reducir especies de WO<sub>3</sub> en presencia de TiO<sub>2</sub> se necesitan temperaturas superiores para la reducción, por lo que se puede inferir que el desplazamiento a temperaturas mayores es debido a la interacción NiO-WO<sub>3</sub>, que de acuerdo a los espectros Raman las bandas asociadas a WO<sub>3</sub> evidencian que existen micro-

dominios de  $WO_3$  por lo que es posible que la interacción de especies de Ni se encuentren con grupos OH en la superficie de  $WO_3$ .

Para el pico localizado en la sección III, poseen una interacción fuerte por lo que necesita una temperatura de reducción superior a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  [239], el NiO menos reducible se encuentra en fase  $NiAl_2O_4$  estequiometría requiriendo temperaturas altas para su reducción; la contribución registrada a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  se asocia a la reducción del Ni de espinela  $NiAl_2O_4$  bulk o estequiométrica no hubo un pico definido a temperaturas menores, esto debido a que las partículas de Ni fueron dispersadas por las especies de Ti y W lo que puede obstruir la formación de espinela, promoviendo la dispersión de níquel [96, 215].

En los perfiles obtenidos del catalizador monometálico Ni/ATW5 A de la **figura 37**, el aumento del porcentaje de  $WO_3$  1% a 5% en el soporte, es más evidente el desplazamientos de los picos de reducción a temperaturas más altas, en comparación a los perfiles de los monometálicos Ni/ATW1 A. La deconvolución de los perfiles de reducción de los monometálicos Ni/ATW5 A, muestran en la sección I una proporción de NiO libre, los picos de reducción en esta sección desciende a medida que aumenta el porcentaje de  $WO_3$  en el soporte, es posible que el Ni se disperse en zonas de  $TiO_2$  o  $WO_3$  [96]. En la sección II se observa un aumento en los picos de reducción debido una mayor interacción de las partículas de NiO con el soporte, el aumento de  $WO_3$  genera una mejor dispersión de Ni sobre el soporte lo promueve la reducción de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  debido a la transferencia de electrones de los átomos de Ni [215], también es posible la transferencia de carga de  $Ti^{4+}$  a  $WO_3$  [164]. Esa deficiencia de carga se discutirá en los resultados de XPS de la **sección 4.2.10.3**; Velisoju *et al.* [239] menciona en su investigación utilizando Ni- $WO_3/TiO_2$ , con una concentración de  $WO_3$  del 2.5-20% se genera un mayor contacto con las partículas de níquel y con especies formadas en el soporte como  $Al_2(WO_4)_3$  **ver sección 3.1.9.3**. Esta interacción de Ni con estas especies, causa un desplazamiento de los picos a temperaturas superiores de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la sección III podemos observar como los picos de reducción aumentaron cuando el soporte tenía 1% de  $WO_3$ , la presencia de  $WO_3$  en el soporte Ni/ATW5 A promueve el reacomodo de la fase  $\gamma$ - $Al_2O_3$  y la interacción con las partículas de Ni formando  $NiAl_2O_4$ ; a diferencia de  $NiAl_xO_y$  requiere temperaturas superiores a 700 °C para su reducción. Estos resultados indican que usando solo 5% de tungsteno a 450 °C no es suficiente para la reducción de Ni completa, se necesitan de temperaturas superiores a 700 °C o un tiempo mayor a 4 h de reducción. Cuando el porcentaje de  $WO_3$  es mayor al 1% promueve la estabilidad de la fase  $NiAl_2O_4$  de acuerdo al perfil [240]. De acuerdo a Horsley *et al.* [241] solo el 30% de las especies de Níquel son reducidas a temperaturas de 400 °C con 11% de níquel, lo que sugiere que el 70% del níquel se encuentra en estado oxidado en forma de espinela de níquel ( $NiAl_2O_4$ ) u óxido de níquel ( $NiO$ ), el desplazamiento de perfil a temperaturas mayores con 5% de  $WO_3$  sugiere reducción de grandes grupos de partículas de  $NiO$  y también a la reducción de  $NiO$  las partículas interactuaban con el tungsteno hasta cierto punto. El desplazamiento del pico de reducción hacia altas temperaturas con el aumento de la carga de W se debe probablemente a una interacción entre las partículas de óxido de tungsteno y níquel [96].

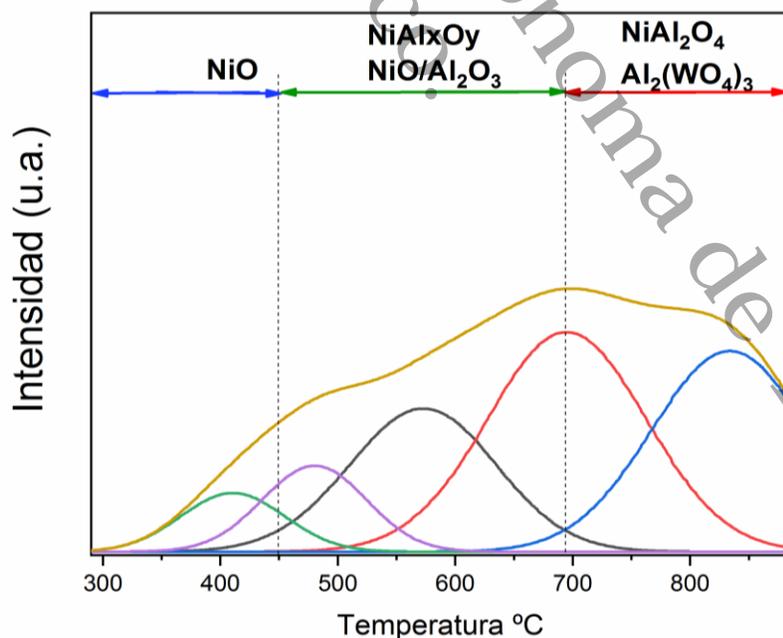


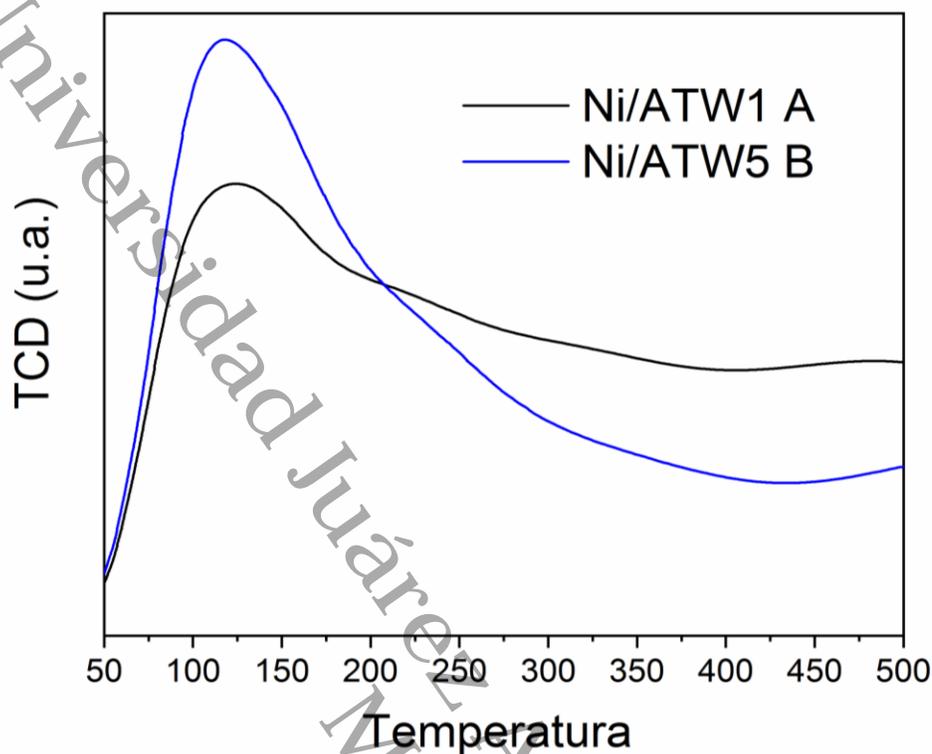
Figura 37. TPR de  $H_2$  de Ni/ATW5 A

#### 4.1.8 Desorción a Temperatura programada (TPD)

Los termogramas de TPD, se obtuvieron siguiendo la desorción de hidrogeno de los catalizadores monometálicos de Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B. Este análisis proporciona información de la capacidad de adsorción de hidrogeno sobre la superficie del catalizador. La **Figura 38** muestra el perfil de desorción a temperatura programada de H<sub>2</sub>.

Estos resultados son congruentes con lo obtenido por el análisis TPR. La interacción del níquel sobre el soporte, la existencia de partículas pequeñas de Ni se debe por la reducción de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no estequiometria de acuerdo a Chen *et al.* [242], la interacción del NiO con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o NiO con WO<sub>3</sub> esta interacción genero una espinela no estequiometria NiAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> por la difusión de los iones reduciéndose a temperaturas menores que NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lo que causa la formación de partículas más pequeñas.

El pico del perfil TPD-H<sub>2</sub> indican la temperatura de desorción del H<sub>2</sub> formado a partir de la combinación de los átomos de H adsorbidos en la superficie del catalizador. En la **Figura 38**, se muestra el catalizador Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B, donde se identificó un pico localizado en 120° C en ambos catalizadores. Este pico a baja temperatura, es debido a la desorción de H<sub>2</sub> formado a partir de los átomos de H adsorbidos en las nanopartículas de Ni [243], formadas de la reducción de NiO libre y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no estequiometrico. La baja dispersión de Ni es debido a las pocas especies metálicas disponibles en la superficie; Salvati *et al.* [201] menciona que para un catalizador de 11% de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, solo 30% del Ni<sup>2+</sup> es reducido en estado metálico, esto concuerda con los perfiles TPR de H<sub>2</sub> **ver sección 4.1.6** donde se observa una interacción fuerte de Ni con el soporte. De acuerdo a esta región también puede estar asociada a la adsorción/desorción de H<sub>2</sub>, que están relacionados con la morfología y diferentes tamaño de partículas [244]. No se observaron otros picos en el perfil a temperaturas superiores a los 300 °C, la mayor desorción ocurre en una temperatura de 120 °C.



**Figura 38.** Perfil TPD de H<sub>2</sub> de los catalizadores monometálicos de Ni

El aumento en el contenido de tungsteno en el material Ni/ATW5 B produce un aumento en el pico a 120 °C; se observó un pico más intenso que el material Ni/ATW1 A, estos resultados sugieren que tiene más sitios metálicos disponibles [243], de acuerdo con Crisóstomos *et al.* [245] los picos en un rango de temperatura (<400 °C) se atribuye a la desorción de partículas de níquel dispersas sobre el soporte que provienen de la reducción de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no estequiométrico que corresponde a una interacción metal soporte más fuerte teniendo resistencia a la sinterización [106].

En la **Tabla 13** se encuentran los resultados de dispersión metálica y tamaño de partícula. Se observa un menor consumo de H/g<sub>cat</sub> en el catalizador monometálico Ni/ATW1 A, esto puede ser generado por la disminución del área superficial en el soporte sintetizado en medio ácido utilizando 1% de tungsteno lo que puede contribuir a un menor consumo de H; por otro lado el catalizador monometálico Ni/ATW5 B en medio básico con 5% de tungsteno su área superficial solo disminuye

un 2% la dispersión metálica podemos enfatizarla a las especie de tungsteno presente en el soporte, observamos que ambos catalizadores monometálicos tienen una dispersión metálica cercana 11.5% y 12.5% a pesar que las área superficiales son de 245 m<sup>2</sup>/g y 317 m<sup>2</sup>/g para el catalizador monometálico Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B respectivamente, este efecto puede ser debido a las especies de tungsteno que se forman utilizando diferentes pH de síntesis [154]. Estos resultados sugieren que el WO<sub>3</sub> en medio básico dispersa mejor el Ni disminuyendo el tamaño de partícula y aumentando la dispersión tal como sugiere Chary *et al.* [244] utilizando un sistema de 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

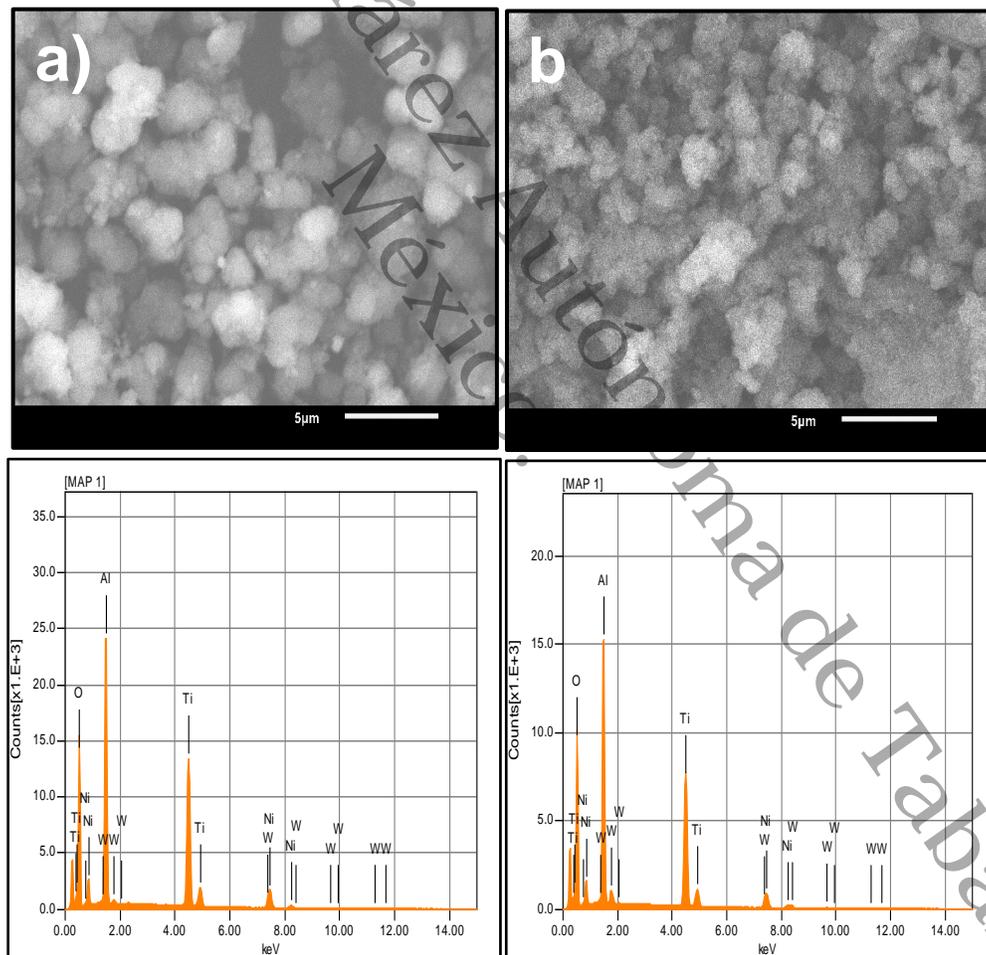
**Tabla 13.** Dispersión metálica utilizando la técnica TPD de H<sub>2</sub> de los catalizadores monometálico Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B.

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	TPD H <sub>2</sub> H/M μmol	Dispersión %	DRX (nm)	TEM (nm)	TPD H <sub>2</sub> (nm)
Ni/ATW1 A	245	203	11.5	9.46	9.3	8.69
Ni/ATW5 B	317	214	12.5	9.94	8.5	8.20

#### 4.1.9 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de las muestras de los monometálicos Ni/ATW fue determinada por análisis de las imágenes de microscopia electrónica de barrido. A continuación se presentan los monometálicos que presentaron una mejor actividad catalíticas Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B.

Las micrografías de la **Figura 39 a)** y **Figura 39 b)** se presentan las muestras de los monometálico Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B a 5  $\mu\text{m}$  respectivamente. De acuerdo a estos resultados, se observó una mayor aglomeración y partículas de mayor tamaño en el catalizador Ni/ATW1 A respecto a Ni/ATW5 A.



**Figura 39.** Microscopia electrónica de barrido 5  $\mu\text{m}$  a) Ni/ATW1 A y b) Ni/ATW5 B.

**Tabla 14.** Análisis Elemental EDS de los catalizadores monometálicos Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B

Catalizador	Ni/ATW1 A		Ni/ATW5 B		Ni15/ATW5 B	
Elemento	Masa %	Mol %	Masa %	Mol %	Masa %	Mol %
Ni	8.7	3.5	7.0	2.8	16.9	7.4
Al	19.9	17.3	19.6	16.9	18.2	17.3
Ti	24.2	11.8	21.9	10.7	22.4	12.0
W	1.1	0.2	4.0	0.5	3.3	0.5
O	46.1	67.3	47.4	69.1	39.2	62.9

De acuerdo a los resultados obtenidos de las micrográficas de los soportes en la **sección 3.1.8** el soporte ATW5 B presento mayor aglomeración de partículas respecto al ATW1 A, por efecto del  $\text{NH}_4\text{OH}$  donde de acuerdo a la literatura se han reportado la obtención poros más grandes lo que da como resultados partículas mayores respecto a otros aditivos de síntesis, tal es el caso con  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; usando este aditivo, el efecto que ocurre es inverso, donde se obtienen partículas de menor tamaño, estos resultados fueron evidentes en los resultados de fisisorción de  $\text{N}_2$ . Para el catalizador Ni/ATW1 A, se observaron cambios en la morfología respecto al soporte ATW1 A, debido a la obstrucción de al colapso de los poros y por la obstrucción del níquel dentro del mismo, produciendo la aglomeración de partículas, debido al volumen y diámetro de poro menor en comparación a el soporte ATW5 B.

Las micrográficas mostradas en la **Figura 39 b)** corresponden al catalizador Ni/ATW5 B, se observan partículas de menor tamaño y más homogéneas, tomando como referencia el catalizador Ni/ATW1 A. Este efecto se debe al uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  modificando las propiedades textural, difundiendo el níquel de una manera más efectiva dentro de los poros debido a que, el volumen y diámetro de poro promedio son ligeramente mayores lo que contribuyó a una mejor dispersión del níquel.

Se observan una mayor concentración de Ni en zonas abundantes de Titanio lo confirman que el Níquel metálico se encuentra principalmente sobre la superficie de Titanio y cationes de  $Ni^{2+}$  se encuentran con una fuerte interacción con  $Al_2O_3$  formando la espinela tal como se observan en los análisis de electrones retrodispersados donde el alto contraste en la micrografías se debe a elementos más pesados.

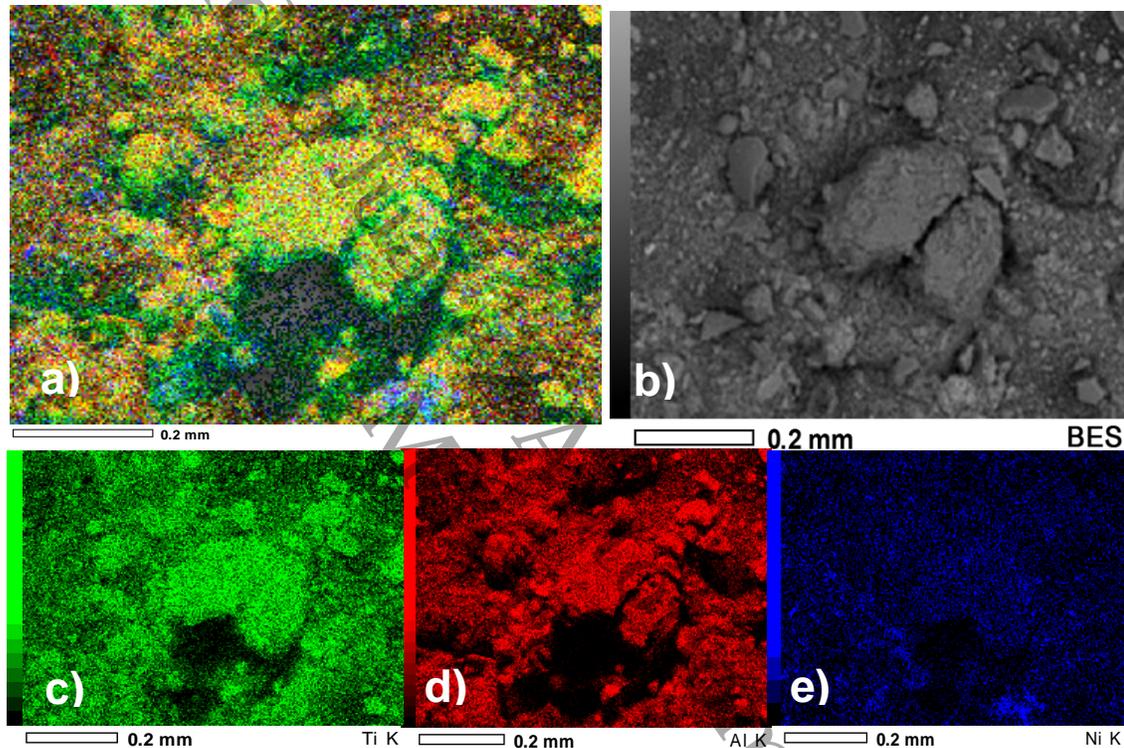


Figura 40. Análisis elemental de Ni/ATW1 A 0.2 mm.

La Figura 40 y la Figura 41 muestra el análisis elemental mediante electrones secundarios, de la región seleccionada del catalizador Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B respectivamente.

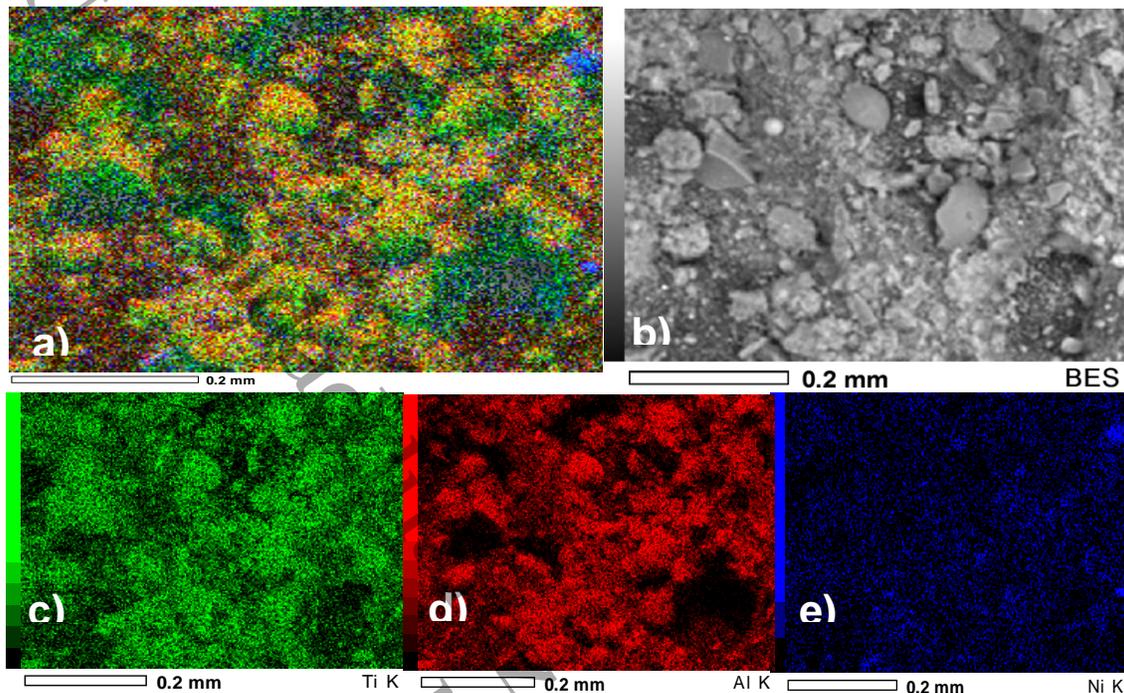
En la Figura 40 a) del catalizador Ni/ATW1 A, los resultados sugieren que los elementos que conforman el soporte (Al, Ti y W) se encuentran distribuidos de manera homogénea. El níquel Figura 40 e) se encuentra disperso sobre la superficie, tanto del Ti, Al y W; sin embargo se observan zonas de mayor acumulación, las partes de mayor contraste son del Ni en estado metálico. De

acuerdo a Zurita *et al.* [206], sugiere que estas zonas claras se deben a partículas de NiO, pero de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, no se identificó dicha fase, solo la fase de Ni y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. De acuerdo con estos resultados, las partes más claras en las micrográficas, es debido a las especies de Ni metálico dispersas sobre la superficie del soporte como se muestra en la **Figura 40 b)** y **Figura 40 e)**.

Las partes más oscuras son debido al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, por otro lado, las partes más aglomeradas sugieren una fuerte interacción de Ni y Al lo que produce la formación de la espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tal como sugiere Liao *et al.* [246] utilizando Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 8% en peso de Ni; esto sugiere que utilizando porcentajes por debajo al 15% en peso, las especies de Ni<sup>2+</sup> tienden a incorporarse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acuerdo Gullapelli *et al.* [224], la formación de espinela se forma a temperaturas bajas, ocasionando una NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no estequiometría a nivel superficial cuando los cationes de Ni<sup>2+</sup> entra en contacto durante la síntesis a temperaturas menores a 500 °C. Por lo tanto, la espinela se encontraría en la monocapa del soporte, el NiO libre es fácilmente reducible al igual que Ni(OH)<sub>2</sub>, estas 2 especies se forman preferentemente sobre TiO<sub>2</sub> como lo informa Spanou *et al.* [212].

En la **Figura 40 c)** y **Figura 40 d)** se muestra como el níquel se encuentra disperso de igual manera que el Ti lo que sugiere la interacción del Ni con el Ti, promoviendo la formación de níquel metálico. La interacción entre el Ni y Ti, que la reducción de Ti<sup>4+</sup> a Ti<sup>3+</sup> está relacionada debido a la reducción de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup> [226], la similitud de las micrográficas tomando en cuenta la distribución de los elementos entre el Ti y Ni sugieren que el níquel metálico se forma preferentemente sobre el Ti, debido a que los resultados sugieren que sobre Al tiende a la formación de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Escobar *et al.* [213] menciona que el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue modificado con TiO<sub>2</sub> hasta en un 25% en peso, mejorando la distribución y reducción del metal, esto sugiere que el Ti puede ocupar vacancias en la red de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lo que evita la formación de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Este mismo efecto se observó hasta con 0.1% de Ti en Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados obtenidos en las micrografías Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B sugieren que la reducción de Ni es más favorable sobre TiO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> debido a que inhiben la formación de la fase espinela.



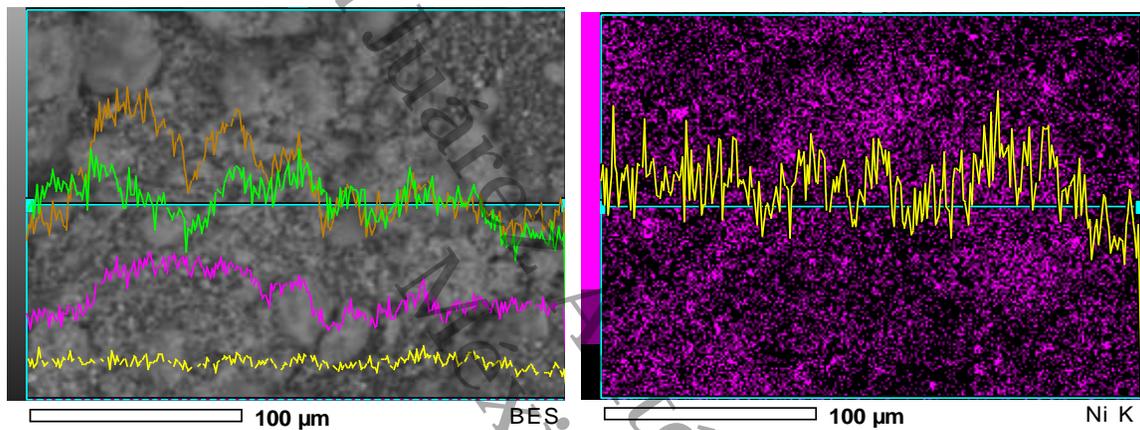
**Figura 41.** Análisis elemental del Ni/ATW5 B a 0.2 mm.

En la **Figura 41 a)** se presentan las micrográficas del catalizador Ni/ATW5 B, al igual que los resultados del catalizador Ni/ATW1 A, se obtuvo una dispersión homogénea de los elementos que conforman el soporte (Al, Ti y W). El níquel por su parte **Figura 41 e)** se encuentra de manera homogénea dispersa sobre la superficie, las zonas más clara se atribuyen a las nanopartículas de Ni. En la **Figuras 41 c)** y **Figura 41 e)** se observa como el níquel se encuentra dispersado sobre el Ti.

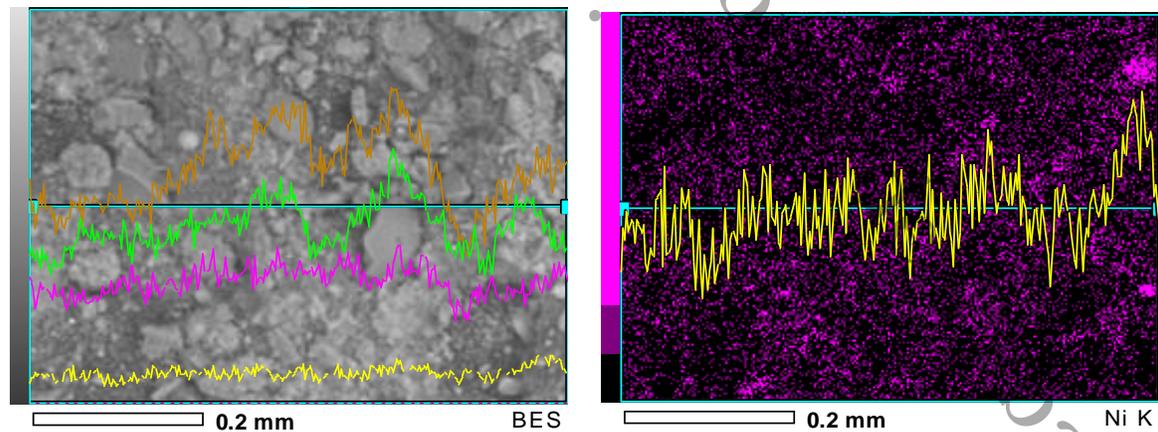
La concentración de níquel en la superficie es menor al catalizador Ni/ATW1 A, por la difusión de níquel dentro de los poros del soporte, al volumen y diámetro de poro mayor por efecto del  $\text{NH}_4\text{OH}$  y del porcentaje de W. Por otro lado el catalizador Ni/ATW1 A tiene un volumen y diámetro de poro menor. Las partes en la micrografía con menor contraste se debe al soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ , en la micrografía de la **Figura 40 b)**, las zonas de mayor contraste, son partículas aglomeradas de Ni y Al

por la presencia de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , tal como sugiere Liao *et al.* [246], las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  tienen la tendencia de incorporarse dentro de la red  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los perfiles en la **Figura 42** y **Figura 43** que corresponden al catalizador Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 A, muestran una distribución uniforme de los elementos de acuerdo a la zona analizada. Las partículas de níquel se encuentran dispersas sobre la superficie del soporte, no se observan aglomeraciones en ambos monometálicos como se observa en los perfiles.

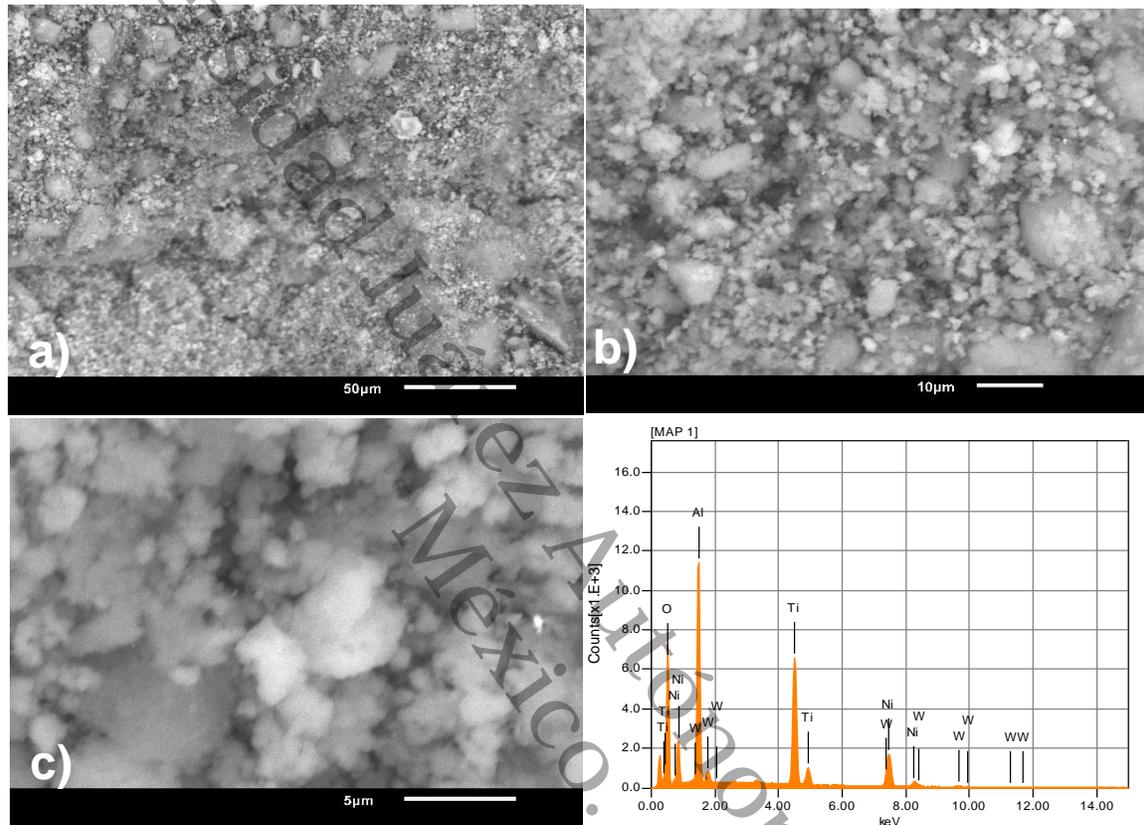


**Figura 42.** Micrografía EDX Ni/ATW1 A.



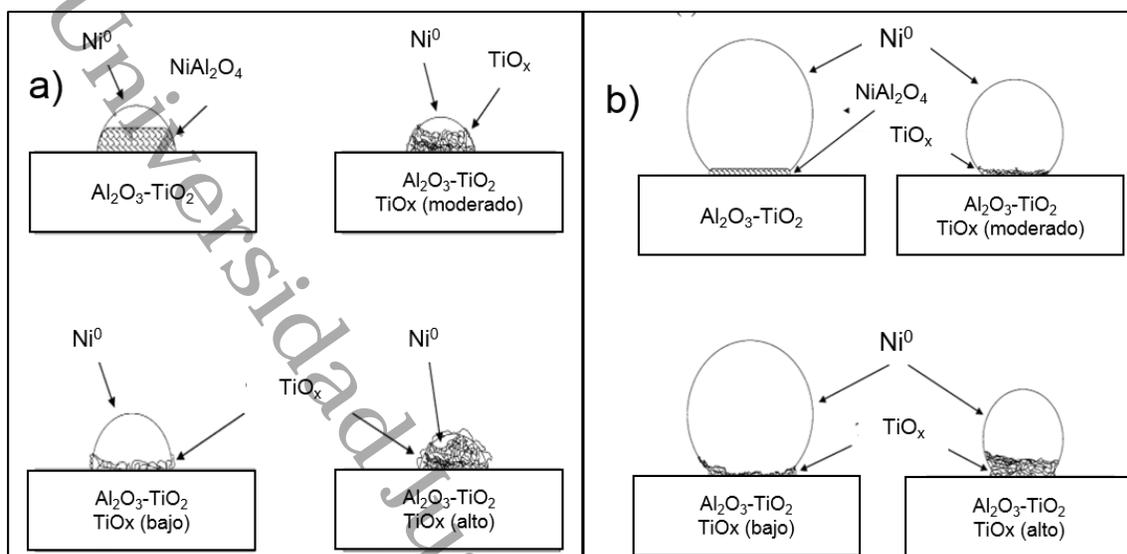
**Figura 43.** Micrografía EDX Ni/ATW5 B.

En la **Figura 44** se muestran las micrografías del catalizador Ni15/ATW5 B a 50  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ . Con una carga del 15% de Ni, se observa tamaño de partículas más grande en comparación a los catalizadores Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B con solo 10% de Ni.



**Figura 44.** Microscopia de Ni15/ATW5 B a) 50  $\mu\text{m}$ , b) 10  $\mu\text{m}$  y c) 5  $\mu\text{m}$ .

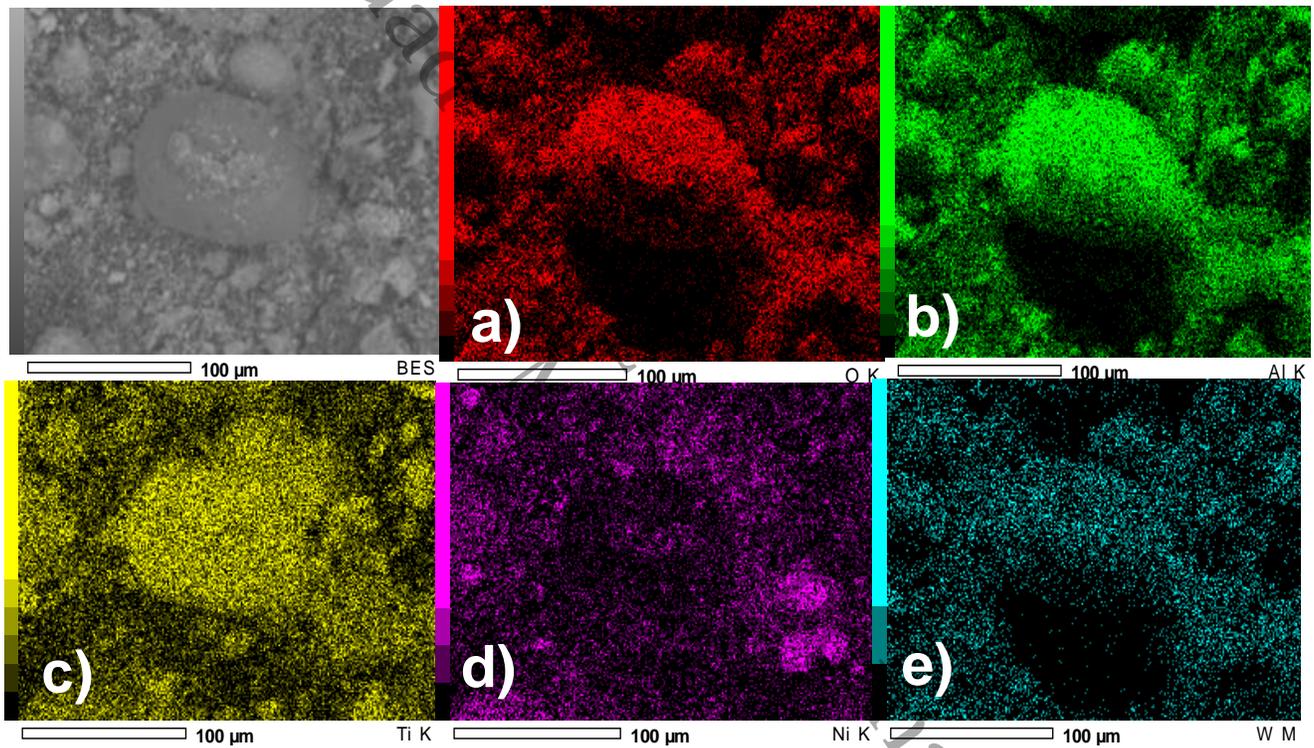
De acuerdo con los resultados de las micrografías la distribución de Ni es menos homogénea a cargas superiores al 10% en peso de Ni, estas aglomeraciones se generan por la formación de NiO sobre la superficie, teniendo una interacción débil con el soporte. Por otro lado, la interacción de níquel con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tiene una interacción fuerte formando  $\text{NiAl}_2\text{O}_3$ , tal como describe Liao *et al.* [246] y Escobar *et al.* [213] ver **Figura 45**.



**Figura 45.** Modelos para los catalizadores soportados Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  reducidos a diferentes temperaturas a) 10% Ni y b) 20% <sup>[213]</sup>.

En la **figura 46** se muestra los micrografía a 100  $\mu\text{m}$  del catalizador Ni15/ATW5 B con un aumento del 15% en peso níquel, se observa de una manera más clara la interacción del Ni sobre el soporte, de acuerdo al análisis elemental, el níquel se observa que tiene una mejor dispersión. Las zonas oscuras en la micrografía pertenecen a los elementos que conforman al soporte, mientras que las zonas más claras pertenecen a las partículas de Ni dispersas, encontrándose homogéneamente sobre todo el soporte, teniendo preferencia en zonas donde se encuentra el Ti debido al porcentaje del 50% de  $\text{TiO}_2$  en el soporte. La partícula de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  que se observa en la micrografía, de acuerdo al análisis elemental sugieren que la distribución de Ni pudieran ser especies de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , Ni- $\text{TiO}_2$  de acuerdo a la **Figura 46 b) y Figura 46 c)**. Estos resultados concuerda acuerdo a lo mencionado por escobar *et al.* <sup>[213]</sup> el catalizador Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  con 10 % de níquel y 25% de  $\text{TiO}_2$  en peso, forma  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  alrededor de las partículas de níquel. Dependiendo del porcentaje de  $\text{TiO}_2$  se puede generar un recubrimiento parcial sobre las partículas de Ni por el bajo contenido de níquel que genera nanopartículas, lo que podría llevar a que solo una pequeña porción de níquel sea

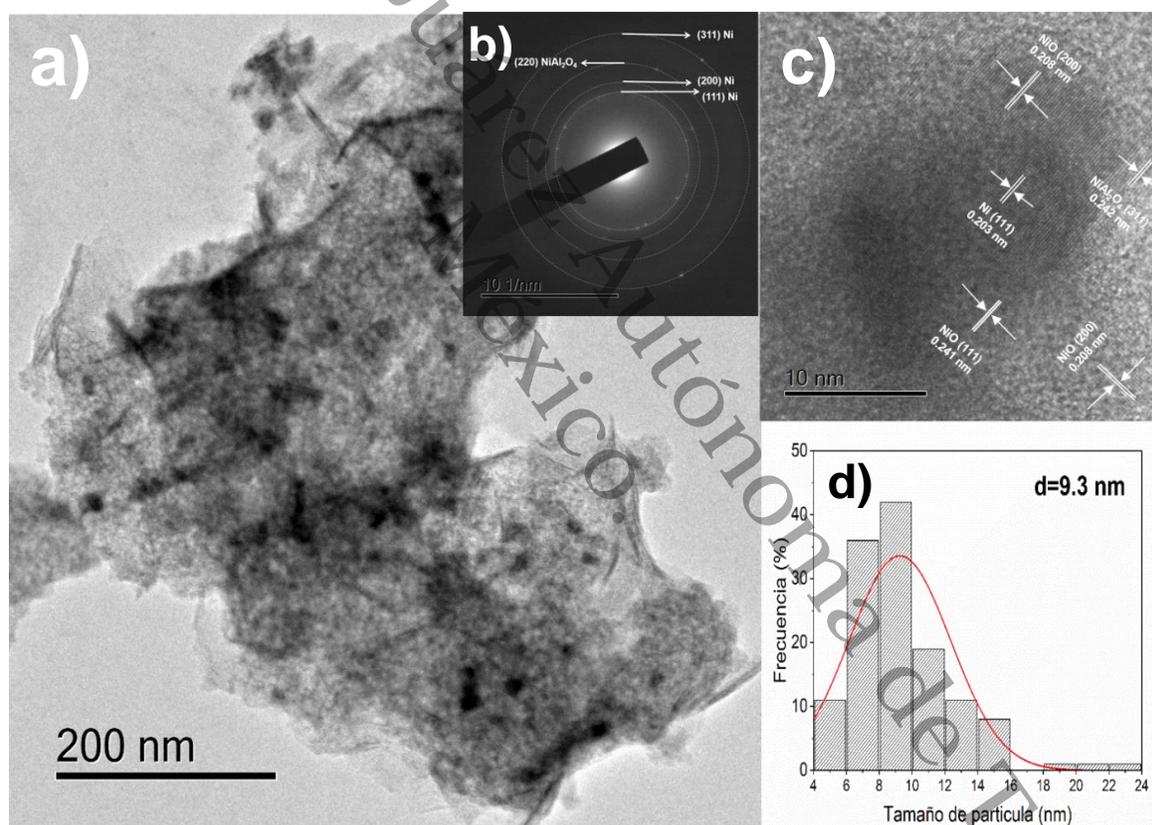
reducida como se mostró en resultados anteriores. Aumentar la temperatura de reducción provocaría un sinterizado de Ni en condiciones equimolares del soporte como se ya se ha reportado. Escobar *et al.* [213] menciona Con un aumento al 15 % en peso en níquel, las partículas de níquel serian suficientemente grandes para que no ocurra un recubrimiento de  $TiO_2$  o espinela de níquel tal como se muestra en la **Figura 45.**



**Figura 46.** Análisis elemental del Ni15/ATW5 B a 100  $\mu$ m a) O, b) Al, c) Ti, d) Ni y e) W.

#### 4.1.10 Microscopía electrónica de Transmisión (MET)

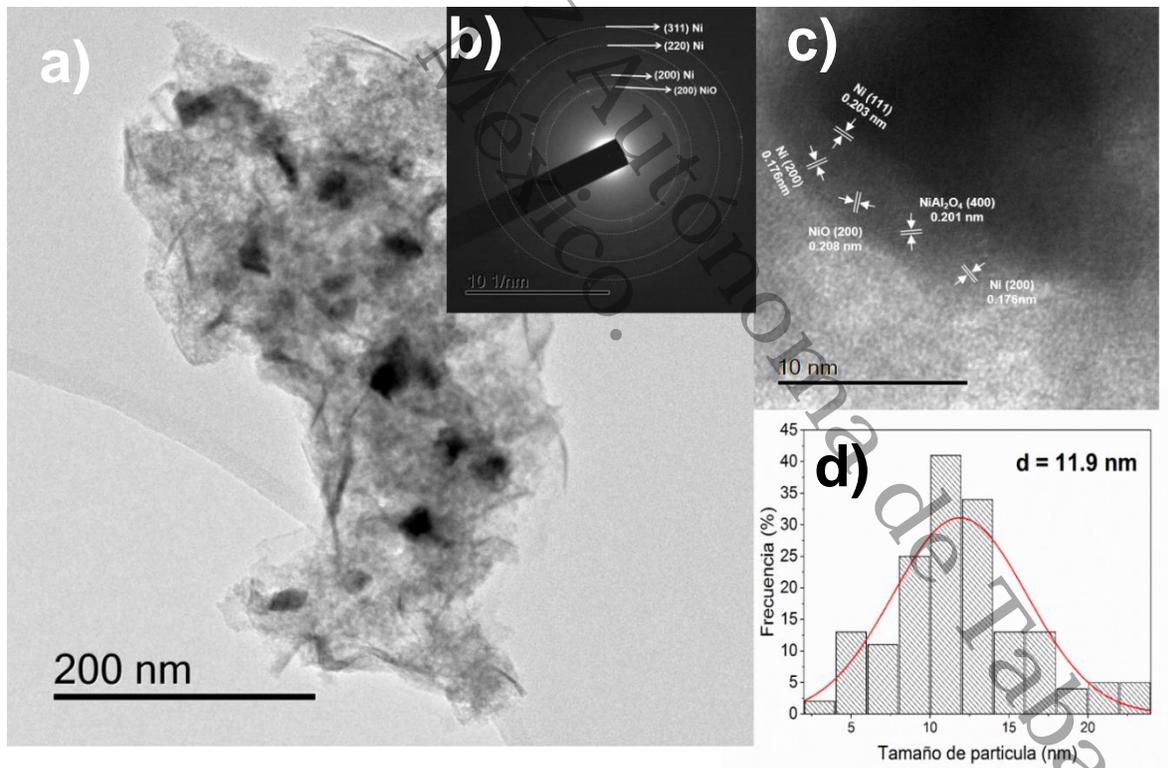
Para investigar las fases y morfología a detalle, de los catalizadores Ni/ATW A y Ni/ATW B se analizaron por MET. Los resultados de las micrografías MET de los monometálicos Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 A se pueden observar en la **Figura 47 (a-e)** y **Figura 48 (a-e)** respectivamente. La **Figura 47 a)** y **Figura 48 a)** muestra el catalizador monometálico Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 A a una magnificación de 200 nm, se observan partículas dispersas y partículas aglomeradas sobre la superficie del soporte.



**Figura 47.** Imagen MET Ni/ATW1 A.

En la **Figura 47 b)** se muestra la difracción de área selecta electrones del catalizador Ni/ATW1 A, se identificaron 4 anillos que corresponden a la fase de Ni con planos (111), (200) y (311) y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con planos (220) teniendo un material policristalino. La identificación de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en la **Figura 47 b)** concuerda con los resultados de

DRX, el pico en  $2\theta = 65.5^\circ$  es asociado con la fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [218] traslapándose con la señal en  $2\theta = 67^\circ$  de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  debido a la formación de espinela no estequiometría  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Se aplicó la transformada de Fourier para medir las distancias interplanares e identificar la estructura en el catalizador Ni/ATW1 A se identificaron 3 fases, NiO con una distancia interplanar de 0.208 nm y 0.241 nm con planos indexados en (111) y (200) [247], Ni metálico con plano (111) con una distancia interplanar de 0.203 nm y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  con plano (311) con distancia interplanar de 0.242 nm. Las zonas con alto contraste corresponde al Ni con distancia interplanar de 0.203 nm con plano (111) la reducción de Ni se lleva en las partículas con menor interacción NiO, estas partículas se encuentran dispersas en la superficie de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  tal como el esquema de la **Figura 27**. Por lo tanto la zona de menor contraste correspondería al soporte rodeado por  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .



**Figura 48.** Imagen MET Ni/ATW5 A.

Para el catalizador Ni/ATW5 A, en la **Figura 48 (a-b)** se identificaron de acuerdo al patrón de difracción de área localizada de electrones los planos (200) de la estructura cubica de NiO y planos (200), (220) y (311) de la estructura cubica del Ni, siendo un material policristalino como el catalizador Ni/ATW1 A.

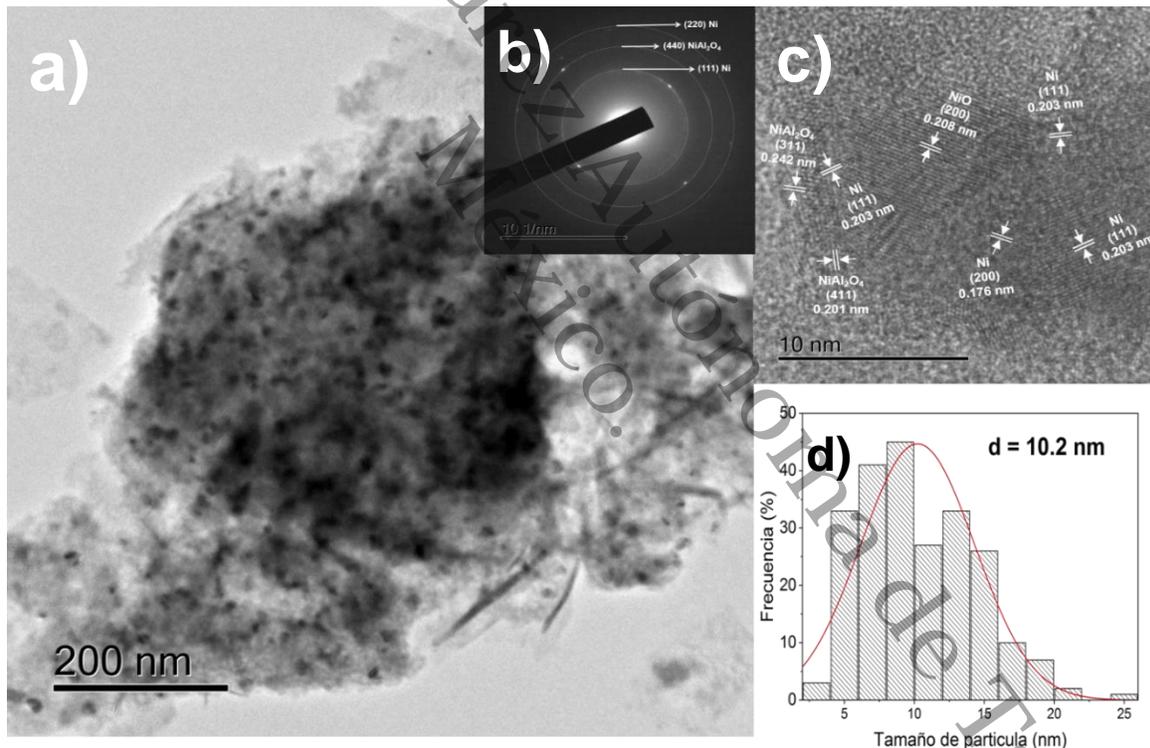
Se aplicó la transformada de Fourier para medir las distancias interplanares; en la **Figura 48 c)** se identificaron 3 fases presente, con distancias interplanares de 0.203 nm y 0.176 nm que corresponden a la estructura de Ni a planos (111) y (200). También la fase NiO con una distancia 0.208 nm que corresponde al plano (200) y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 0.201 nm que corresponde a plano (400). La distancia de 0.176 nm tiene un valor cercano a la distancia interplanar de Ni(OH)<sub>2</sub>, por lo que los planos 0.208 nm de NiO, que se localizan cerca es debido a la reducción de Ni(OH)<sub>2</sub> durante la síntesis. Zhou *et al.* [248] plantea que la formación de Ni se da por la reducción de NiO; formándose por la deshidratación de Ni(OH)<sub>2</sub> a una temperatura de 400 °C, la nucleación de NiO se genera en diferentes direcciones debido a la característica policristalina de Ni(OH)<sub>2</sub>. Los resultados sugieren que el NiO se encuentra en la frontera del límite de la fase Ni metálico debido a su reducción, es probable las partículas de Ni metálico procedan de mayormente de la reducción de NiO sobre TiO<sub>2</sub> a diferencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el Ni(OH)<sub>2</sub> se formaría tal como muestran los resultados XPS sobre el TiO<sub>2</sub> por vacancias generadas debido a la deshidroxilación de Ni(OH)<sub>2</sub> compensadas por la adopción de carga de Ti<sup>4+</sup> a Ti<sup>3+</sup> [237-239]. En general las vacancias de oxígeno del soporte mejoran la donación de carga a los metales soportados formando una capa de carga bien orientada [248].

Con base esta información y complementada con DRX, Raman y TPR ocurre un recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el soporte, la mayor parte de Ni se difunde en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocupando sitios disponibles formando NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el WO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> podrían inhibir el crecimiento NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, por lo tanto Podemos observar que en el límite de Ni se encuentra NiO rodeado de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por lo que las nanopartículas de Ni metálico previenen principalmente de NiO dispersados en la superficie del soporte con una interacción débil [208]. En la **Tabla 15** se observa como el tamaño de partícula se vio

afectado por el porcentaje de  $WO_3$ ; con 1% se obtuvo un tamaño promedio de 9.3 nm, al aumentar a 5% el tamaño de partícula fue de 11.9 nm. Los resultados indican que el aumento del tamaño de partícula aumenta a pH 3, debido a la carga superficial de las especies generadas en superficie de  $HW_6O_{21}^{5-}$  y  $W_{12}O_{40}^{8-}$  a pH 3 se carga positivamente la superficie [155] generando partículas más grandes con 5% de  $WO_3$  teniendo una mayor interacción entre NiO y  $WO_3$  [96].

**Tabla 15.** Diámetro promedio de los catalizadores Ni/ATW A

Muestra	d (nm)	DRX d (nm)
Ni/ATW1 A	9.3	9.46
Ni/ATW5 A	11.9	9.87

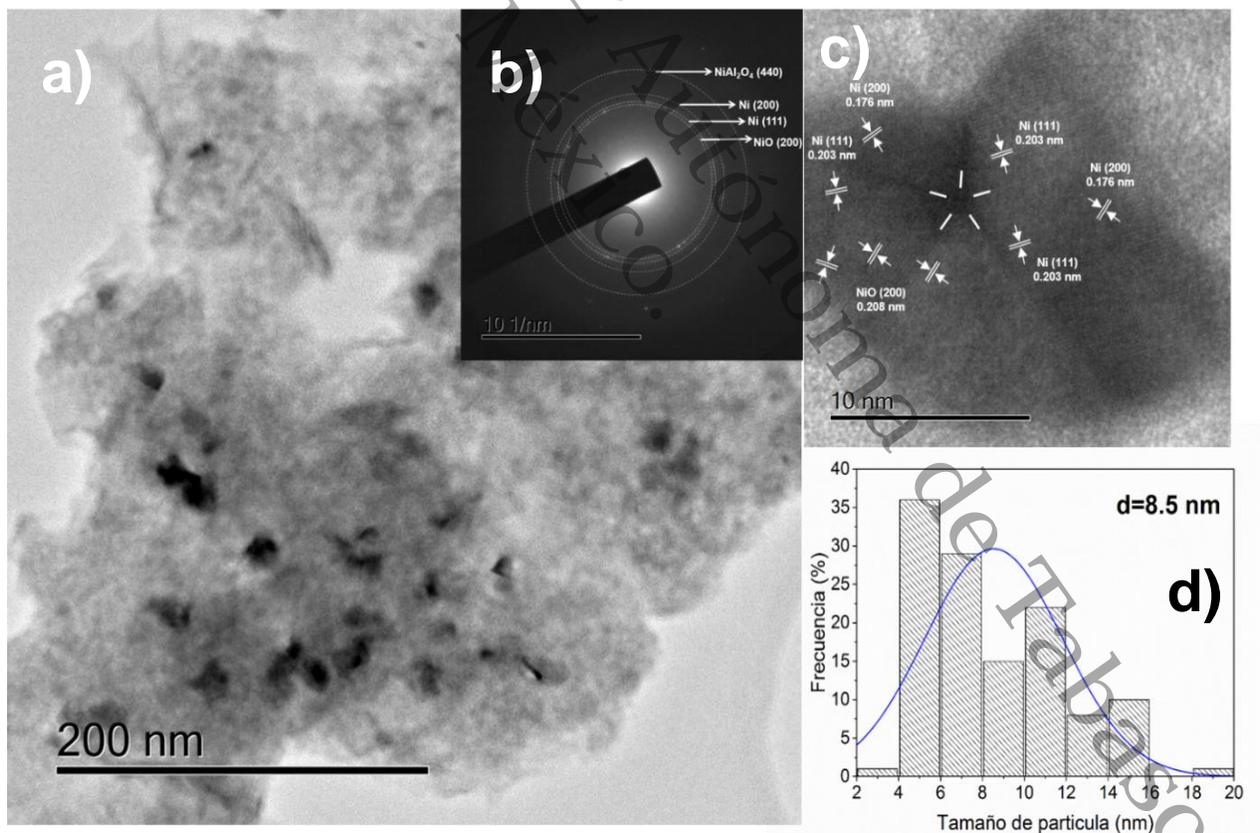


**Figura 49.** Imagen MET Ni/ATW1 B.

Las micrografía MET de los monometálicos Ni/ATW1 B y Ni/ATW5 B se puede observar en la **Figura 49** y **Figura 50** representan respectivamente. En la **Figura 49 a)** se observan partículas dispersas y pequeñas aglomeradas. El análisis de difracción de área selecta de electrones, revelo los anillos de difracción que

corresponde a Ni (111) y (200). Al igual que en los materiales anteriores que fueron sintetizados a pH 3, se identificó  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Se aplicó la transformada de Fourier para medir las distancias interplanares e identificar la estructura en la zona de análisis; en la **Figura 49 c)** se identificaron planos correspondiente a Ni (111) y (200) con distancia interplanar de 0.203 nm y 0.176 nm, NiO (200) a 0.208 nm y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (111) y (411). Al igual que en los materiales Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 A, la distancia interplanar 0.176 nm se ha identificado al plano (200) de la fase Ni metálico. Los resultados de la **Figura 48 c)** el plano (012) de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  se encuentra en los límites del crecimiento de Ni y NiO como menciona Zhou *et al.* [248] debido a la reducción a NiO y posteriormente a Ni. La fase de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  en la **Figura 48 c)**, cerca del el plano de Ni (111), proveniente de la reducción de NiO sobre la superficie de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  de acuerdo con la literatura [243, 249]



**Figura 50.** Imagen MET Ni/ATW5 B.

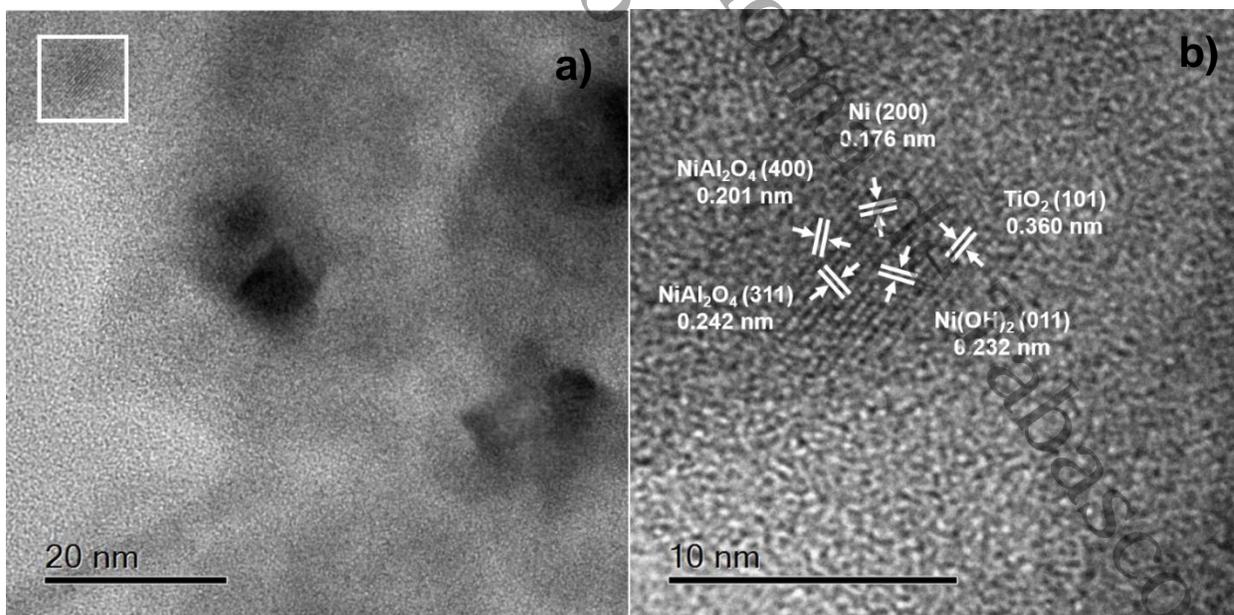
Las micrografías MET del catalizador Ni/ATW5 B, de la **figura 50 a)** presentan partículas dispersas y aisladas sobre la superficie del catalizador. El análisis de difracción de área selecta de electrones de la **figura 50 b)** se identificaron los anillos de difracción para las fases de NiO (200), NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (440), Ni (111) y (200). En la **figura 50 c)** se muestran como el Ni metálico crece en diferentes direcciones del plano (111) y (200), generado por la reducción de NiO de la deshidratación de la estructura policristalina de Ni(OH)<sub>2</sub> que crece en diferentes direcciones. La distancia interplanar 0.176 nm se adapta al plano (200) de Ni, indicando que el Ni viene de la matriz NiO [248] dispersadas por al aumento de WO<sub>3</sub> en el soporte, mejorando la dispersión del níquel, en efecto interesante que se observó fue la posible inhibición a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A pesar que no se identificó Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en ningún catalizador, los espectros XPS del soporte sugiere que existe una interacción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y WO<sub>3</sub> por el desplazamiento de las energías de enlace del O1s, y las energías de enlace de los espectros W4f-Tip3; los resultados Raman sugieren que en la superficie del soporte se encuentra con mayor cantidad de óxido de aluminio de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los resultados de la **Figura 49 d)** y **Figura 50 d)** muestran un efecto, a medida que el porcentaje de WO<sub>3</sub> aumenta de 1% a 5%, el tamaño de cristalito promedio disminuye de 10.2 nm a 8.5 nm como se puede apreciar en la **Tabla 16**. De acuerdo con literatura [233, 243] las partículas más pequeñas de Ni se debe a la interacción fuerte con el soporte; la interacción con NiO-Al y/o NiO-W puede generar una espinela no estequiometría NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reduciéndose a temperaturas menores que NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [242], lo que podría explicar el menor tamaño de partícula con el aumento en la carga de WO<sub>3</sub> [235]. Por otro lado el bajo contenido de níquel favorece a un menor tamaño de partícula de acuerdo a Hengst *et al.* [107] con 5% de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtuvo partículas con un tamaño de 12 nm. La modificación del soporte con WO<sub>3</sub> da lugar a una mejor dispersión del Ni y contribuyendo a un menor tamaño partícula con 5% de WO<sub>3</sub>, las especies de WO<sub>3</sub> a pH 9 podría aumentar la carga negativa en la superficie del soporte mejorando la dispersión de los iones de Ni<sup>2+</sup> la formación de Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> puede impedir la difusión de Ni<sup>2+</sup> hacia dentro de la red de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como se muestra en la **Figura 24**.

**Tabla 16.** Diámetro promedio de los catalizadores Ni/ATW B

Muestra	d (nm)	DRX d (nm)
Ni/ATW1 B	10.2	8.81
Ni/ATW5 B	8.5	9.94

En la **Figura 51 a)**, se presentan los resultados del monometálico Ni/ATW5 B, se observan zonas de alto contraste corresponden al Ni, las partes de bajo contraste corresponden al soporte como han reportado trabajos previos [215, 247, 250]. En la **Figura 51 b)** se identificó la distancia interplanar de 0.360 nm que se acercan a valores de 0.352 nm que corresponderían al plano (101) de la fase anatasa  $\text{TiO}_2$ , el aumento en la distancia interplanar es debido a la sustitución de  $\text{W}^{6+}$  en la red del  $\text{TiO}_2$  [177]; los planos (311) y (400) de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  se encuentran cerca del plano (101)  $\text{TiO}_2$ , este hecho sugiere que la presencia de  $\text{TiO}_2$  en el soporte inhibe el crecimiento de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [251], de acuerdo con esto el Ni que interacciona en zonas de  $\text{TiO}_2$  forma  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , se eliminan los grupos OH durante el método de síntesis para formar  $\text{NiO}$ , que posterior se reduce a Ni.



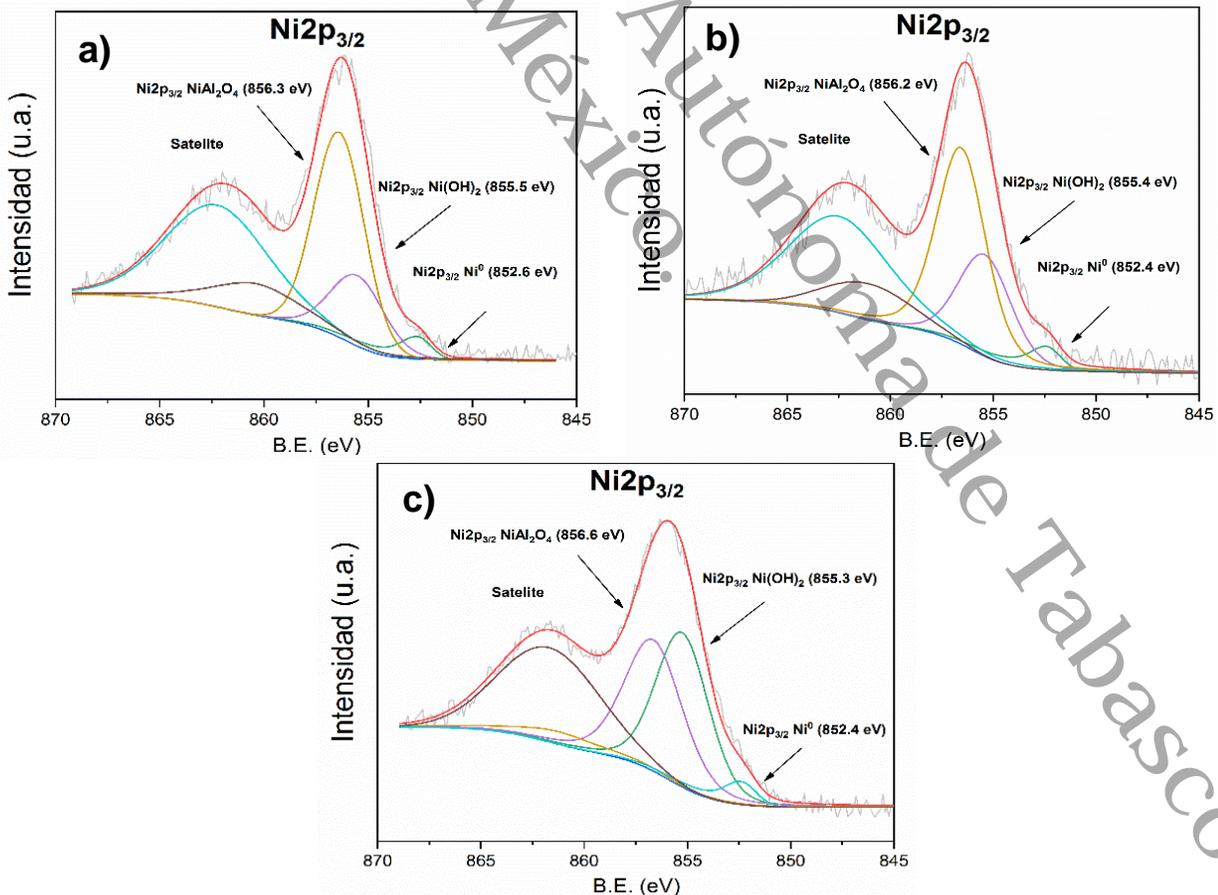
**Figura 51.** Imagen MET Ni/ATW5 B.

#### 4.1.11 Espectroscopia fotoelectrónica (XPS)

##### 4.1.11.1 Espectroscopia XPS Ni2p

Con el objetivo de identificar y cuantificar las especies superficiales de los elementos que integran cada uno de los catalizadores, así como de la dispersión de las fases soportadas, se utilizó la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

En la **Figura 52** se muestran los espectros Ni2p<sub>3/2</sub> de los catalizadores Ni/ATW. El pico ancho de Ni2p<sub>3/2</sub> está asociado con más de un estado del níquel. Se identificó la presencia de níquel metálico en 852.4-852.6 eV y especies Ni<sup>2+</sup>, este último presentan dos tipos de interacciones; con  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y con los grupos hidroxilos. Los datos de la energía de enlace así como el porcentaje de las especies se muestran en la **Tabla 17**. La existencia de especie de Ni<sup>3+</sup> se puede generar por formación de una espinela de níquel NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de acuerdo a los valores de energía en 856.2-856.6 eV [252, 253] tal como lo reporta Ruan e Zhang *et al.* [214, 254].



**Figura 52.** Espectro XPS de Ni2p<sub>3/2</sub> a) Ni/ATW1A, b) Ni/ATW3A y c) Ni/ATW5 A

La existencia de especie de  $Ni^{3+}$  se puede generar por formación de una espinela de níquel  $NiAl_2O_4$  de acuerdo a los valores de energía en 856.2-856.6 eV [252, 253] tal como lo reporta Ruan e Zhang *et al.* [214, 254].

Por otro lado, la señal en 856 eV puede asociarse con la existencia de especies de  $Ni^{3+}$ , por lo que supone la existencia de 3 especies de Ni ( $Ni^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Ni^0$ ). La interacción con los grupos hidroxilos OH fuertes que quedaron en la superficie después del tratamiento reductor da como resultado la formación de hidróxidos de níquel  $Ni(OH)_2$  [255] al identificar energías entre 855.3-855.5 eV [252, 253] en los materiales, se forma principalmente en la superficie de  $TiO_2$  o por la sustitución de Al en la redes de hidróxido de níquel principalmente en medio básico [256]. En la **Figura 52** se observan la intensidad a  $Ni(OH)_2$  aumenta con el contenido de  $WO_3$ , el desplazamiento de energía de enlace de 855.5 eV con 1% de  $WO_3$  hasta 855.3 eV, es por la interacción Ni con el soporte principalmente en cerca de  $WO_3$ , esto se mostró en los perfiles TPR, donde las señales de reducción, se desplazan a altas temperaturas con el aumento de  $WO_3$  al 5% p/p lo que sugiere la interacción de las partículas de Ni con el  $WO_3$  del soporte [96].

Las energías de enlace de las especies  $NiAl_2O_4$  y  $Ni_2O_3$  se encuentran en una rango de 856.2-856.6 eV de acuerdo a base de datos **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database**. A pesar del estrecho rango, se pueden diferenciar al identificar la energía de enlace de los satélites, alrededor de 862 eV correspondiente a la fase espinela  $NiAl_2O_4$ . La ausencia de NiO puro es clara, ya que no observa un pico en 853 eV acompañado por un doblete a  $\sim 1.2$  eV [257]. Es posible que los grupos OH sirvan como medio de difusión para interaccionar dentro de la matriz del aluminio por el pico ancho en 856 eV es por la interacción de especies de  $Ni^{2+}$  y  $Ni^{3+}$  ocupando sitios tetraédricos y octaédricos disponibles.

En todas las muestras se observó pico en 862 eV al pico satélite, este resultado deduce la nula existencia de  $Ni_2O_3$ ; ya que esta especie presentan pico satélite en 867 eV [218]. De acuerdo con Q Zhang, la interacción de las especies  $Ni^{2+}$  con la alúmina, propician dos especies: NiO (con oxígeno de la red) y  $Ni(OH)_2$  (OH superficiales); Spanou *et al.* [212] menciona que estas especies se forman

principalmente sobre la superficie de Ni/TiO<sub>2</sub>, se caracterizan por ser mayormente reducibles, por otro lado cuando se lleva a cabo en zonas abundantes de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son más difícil de reducir, dependiendo el estado de coordinación siendo más difícil de reducir cuando tienen coordinación octaédrica como se mostró en la **sección 4.1.5**. Las energías de enlace reportadas cercanas a 856.5-857eV corresponden a Ni2p<sub>3/2</sub> de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [258]. La amplitud del pico a 862 eV sustenta la presencia de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de acuerdo con la literatura, estas especies presentan una espinela invertida donde los Ni<sup>2+</sup> divalente pueden ocupar sitios tetraédricos y las especies trivalente Ni<sup>3+</sup> sitios octaédricos. Se ha informado que esta especie se forma a temperaturas de 500 °C, con base en el análisis de XPS y de difracción de rayos X, se infiere que el NiO libre forma una capa en la superficie del soporte el cual es más fácilmente reducir a diferencia del NiO que se encuentra enlazado al  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compartiendo el mismo oxígeno con el Aluminio [224], esta capa de NiO se forma sobre de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En la **Tabla 17** se presentan los porcentajes de las especies identificadas en los soportes.

**Tabla 17.** Picos XPS de los monometálicos de Ni2p<sub>3/2</sub>

Muestra	Ni2p <sub>3/2</sub>			
		Pico principal Eb	Pico satélite Eb	Porcentaje (%)
<b>Ni/ATW1 A</b>	Ni	852.6	-	<b>9.2</b>
	Ni(OH) <sub>2</sub>	855.5	861.2	<b>25.2</b>
	NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	856.3	862	<b>65.6</b>
<b>Ni/ATW3 A</b>	Ni	852.4	-	<b>8.2</b>
	Ni(OH) <sub>2</sub>	855.4	861.2	<b>31.8</b>
	NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	856.2	862	<b>60.0</b>
<b>Ni/ATW5 A</b>	Ni	852.4	-	<b>7.3</b>
	Ni(OH) <sub>2</sub>	855.3	861.2	<b>46.9</b>
	NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	856.6	862	<b>45.8</b>

En relación al níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ), los porcentajes en las muestras son a 7%, 8% y 9% en los monometálicos Ni/ATW A, la disminución de éste, se debe a la formación de espinela que es función de la cantidad de óxido de aluminio presente y con el aumento de  $\text{WO}_3$ . La interacción de las especies  $\text{Ni}^{2+}$  con grupos OH, se generan en la superficie del soporte M-OH debido a la reestructuración del soporte, lo que promueve a la formación de complejos de Ni, con interacción mayormente con hidróxido de Al-OH [208]. De acuerdo a los resultados obtenidos de difracción de rayos X y espectroscopia Raman en la superficie del soporte solo se encontró la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El óxido de aluminio en su fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  promueve la alta distribución de la especie de  $\text{Ni}^{2+}$  y NiO lo que contribuye a la coordinación de vacancias catiónicas en huecos ocupados por cationes de aluminio [259].

Estudios realizados por Sánchez *et al.* [219] identifican la formación de una estructura tipo espinela  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  a partir de 150 °C, el método de suspensión favorece la redispersión de los elementos que integran el catalizador; por lo tanto la interacción entre las especie permite la formación  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  por la transferencia de electrones del oxígeno interactuando así con los grupos OH.

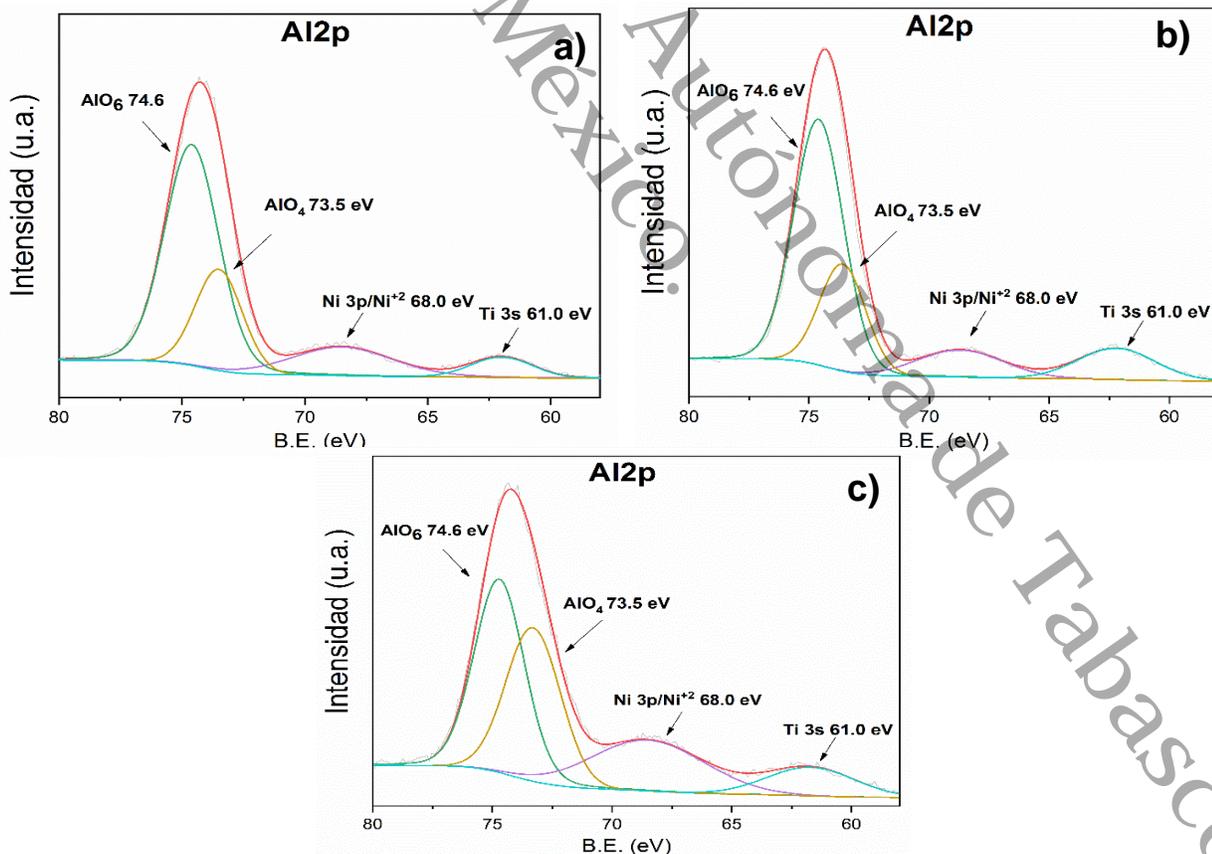
De acuerdo a la literatura los iones  $\text{Ni}^{2+}$  pueden ocupar sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  por lo que las especies de Ni en coordinación tetraédrica tienden a moverse por debajo de los sitios octaédricos que son más difíciles de reducir por lo que el grado de reducción disminuye [105]. Probablemente esto ocurre, durante el proceso térmico de reducción, a medida que el porcentaje de  $\text{WO}_3$  aumenta estos tienden a coordinarse de forma tetraédrica en sitios disponibles de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  lo que da lugar a  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  dejando menos sitios tetraédricos disponibles, por lo que el  $\text{Ni}^{2+}$  se coordina en sitios octaédricos. El  $\text{H}_2$  de acuerdo a Enger *et al.* [222], puede penetrar el material y causar la nucleación en zonas ricas de  $\text{Ni}^{2+}$  en los límites de la estructura espinela ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) u otras partes no densas de la estructura; tales como especies de  $\text{Ni}^{2+}$  en posiciones poco coordinadas como puede ser especies de  $\text{Ni}^{3+}$  en coordinación octaédricas. El desplazamiento de energía de enlace ha sido identificado como un efecto a la alta dispersión y sinergia del Ni sobre el soporte causado por la transferencia de

electrones de Ni hacia el soporte como menciona Yang *et al.* [236] usando un catalizador de Ni-W, presenta una transferencia de electrones y ese efecto se ve reflejado en el desplazamiento de energía de 852 eV de Ni<sup>0</sup> a 856 eV de Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> debido a la transferencia de electrones de Ni al soporte.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

#### 4.1.11.2 Espectros XPS de Alta resolución Al2p

Todos los espectros de Al2p de los catalizadores Ni/ATWA muestran un pico máximo en 74.3 eV, junto con el pico en Ni2p<sub>3/2</sub> en 856 eV confirman la formación de la fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [260]. El FWHM superior a 3 eV indica que hay 2 tipos de contribuciones asignadas, coordinación tetragonal y octaédrica de las especies Al<sup>3+</sup> [190]. De acuerdo a Gao y Menon *et al.* [190, 191] las energías asignadas a este tipo de coordinación se encuentran en 73.6 tetraédricos (AlO<sub>6</sub>) y 74.5 eV octaédricos (AlO<sub>4</sub>). La fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una estructura tipo pseudo-espinela donde los iones Al<sup>3+</sup> pueden ocupar sitios octaédricos y tetraédricos [261]. De acuerdo a la relación del área de los espectros XPS podemos obtener la siguiente relación AlO<sub>6</sub>:AlO<sub>4</sub> es 73:27 (Ni/ATW1A), 72:28 (Ni/ATW3A) y 55:45 (Ni/ATW5A). Las energías de enlace en 73.6 y 74.5 eV están asociada al enlace Al-O, Al-OH y Ni-O [193].



**Figura 53.** Espectro XPS de Al2p a) Ni/ATW1A, b) Ni/ATW3A y c) Ni/ATW5A

El pico de Al2p 74.5 eV y Ni2p<sub>3/2</sub> 856 confirman la existencia de la espinela de aluminio, por otro lado con el aumento del pico de Al2p 73.6 eV se debe al acomodo de las especies Ni<sup>3+</sup> en los sitios octaédricos.

La incorporación de 1%, 3% y 5% en peso de tungsteno; los sitios tetraédricos corresponden al 27%, 26% y 45% respectivamente Ni/ATW1A, Ni/ATW3A y Ni/ATW5A. Los sitios tetraédricos en los catalizadores monometálicos, tienden a aumentar cuando la concentración es mayor al 3% en peso de tungsteno. Las especies W<sup>6+</sup> tienden a coordinarse en sitios vacíos tetraédricos de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aumentando la coordinación de sitios tetraédricos como se observa en la **Figura 53** del espectro Al2p. Esta coordinación proporciona estabilidad de cargas a la fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, las especies W<sup>6+</sup> se reacomodaran durante el tratamiento reductor en el soporte creando enlaces Al-O-W por las vacancias de oxígenos, por lo que, el entorno químico propicia que las especies de Ni<sup>2+</sup> se distribuyen en sitios tetraédricos y/o octaédricos a su vez las especies de níquel interactúan con especies OH generados con el aumento de W<sup>6+</sup>; la coordinación de W<sup>6+</sup> es en sitios tetraédricos de la matriz de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da lugar a la formación de Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Este efecto a medida que aumenta la carga de WO<sub>3</sub> se ve reflejando en el aumento en la intensidad del pico en 73.5 eV, asignado a la coordinación tetraédrica del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por la interacción con W, lo que ocasionaría que las especies de Ni<sup>2+</sup> se coordinen mayormente en sitios octaédricos debido a la disminución de los sitios tetraédricos. Por otro lado esto sugiere que durante la impregnación de Ni, las especies superficiales de Ni sobre las redes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generan grupos hidroxilos lo que influye en la formación de Ni(OH)<sub>2</sub> [256].

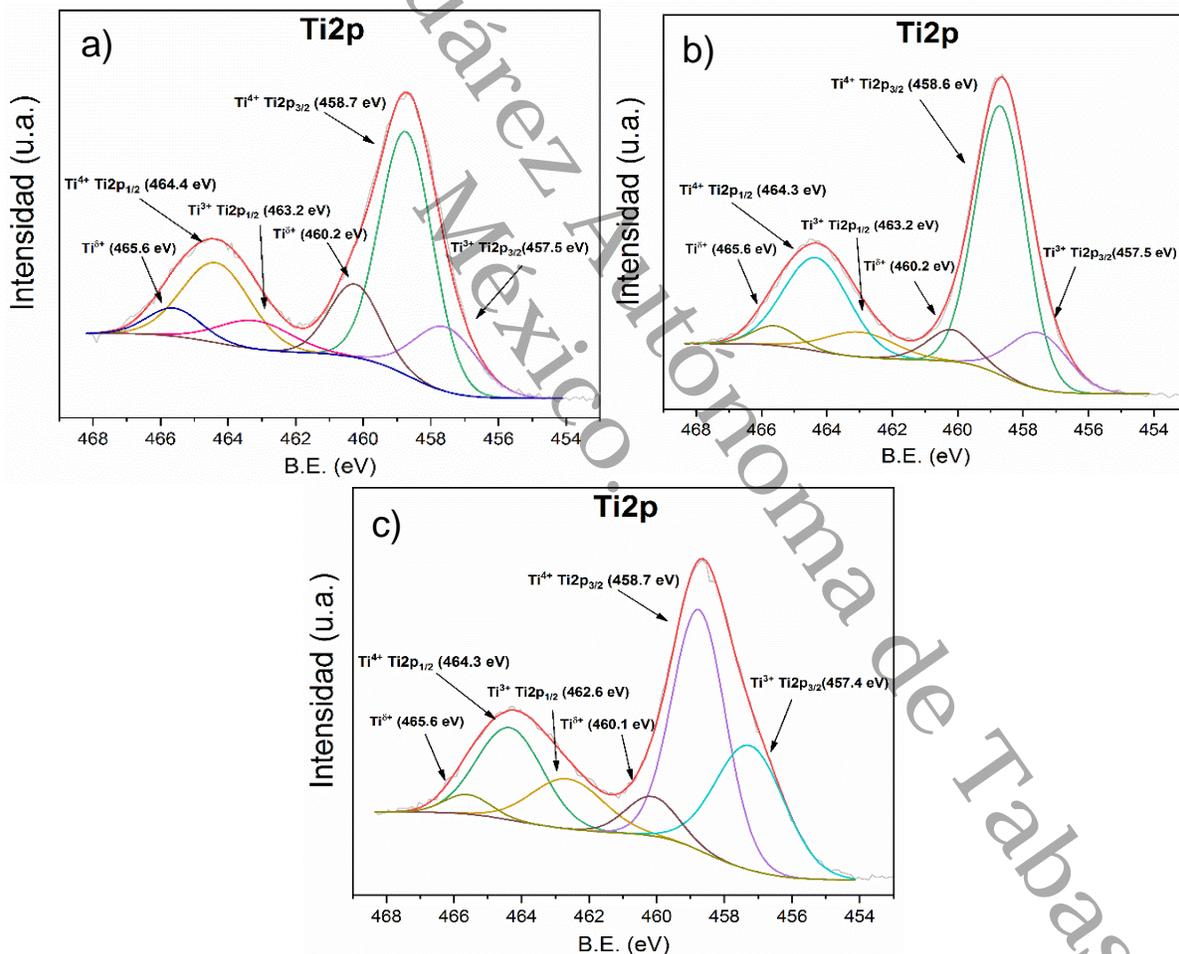
Las energías de enlaces en 68 y 61 eV son contribuciones de Ni 3p y Ti 3s, estos valores confirman la fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [206] como ya se identificó anteriormente en Ni p<sub>3/2</sub>. Los picos Ni3p y Ti3s aumentan con la incorporación de la carga de W, debido a que puede ocurrir una migración de éste elemento en zonas deficientes de carga por la generación de vacancias de oxígeno; aumentando la dispersión de Ni sobre las zonas abundantes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El incremento en la intensidad del pico Ni 3p se asocia a la interacción de especies Ni<sup>3+</sup> sobre el soporte. Mientras que las energías

en 61 eV indican la transferencia de electrones a  $Ti^{4+}$  hacia al metal; esta transferencia modifica el estado de oxidación de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^{3+}$  tal como se observó en la **sección 4.1.5**. Esta transferencia de electrones ocasiona la coordinación en sitios octaédricos de especies de  $Ni^{3+}$ , proporcionando información de una espinela inversa  $(Ni_xAl_x)(Ni_{1-x}Al_{2-x})O_4$  [262]. Dicha especie los  $Ni^{2+}$  estarán preferentemente ocupando sitios tetraédricos y en caso contrario, sitios octaédricos de especies de  $Ni^{3+}$ . El bajo contenido de Ni crea una capa sobre el soporte, la coordinación de sitios deficientes de carga de vacancias tetragonal y octaédrica promueve la inserción de especies de  $Ni^{2+}$ , sobre en la fase  $\gamma-Al_2O_3$ , que se encuentra mayormente expuesta en el soporte. Resultados similar fueron obtenidos por Nikolova *et al.* [263] en materiales con 3% Ni y  $\gamma-Al_2O_3$ ; la carga de Ni y la alta área superficial promueve la distribución de partículas de Ni.

Universidad Juárez  
México.  
Autónoma de Tabasco.

#### 4.1.11.3 Espectros XPS de Alta resolución Ti2p

Los espectros de alta resolución Ti2p de los materiales monometalicos Ni/ATW A se muestran en la **Figura 54**. Se observa con un pico ancho en 458. eV, podría deber a la existencia de 2 estados de oxidación, en contraste a  $TiO_2$  puro de acuerdo con la literatura [196]. Sin embargo, se observa un pico mas ancho en el material Ni/ATW5 B posiblemente por la intereccion metal-soporte por el aumento de la carga de tungsteno al 5%. Se analizó el espectro de Ti2p utilizando una curva Gaussiana-Lorenciana con fondo shirley donde se encontro un pico principal en 458 eV, presenta un FWHM superior a 2 eV, lo que indica la existencia de no solo la especie de  $Ti^{4+}$ .



**Figura 54.** Espectro XPS de Ti2p a) Ni/ATW1A, b) Ni/ATW3A y c) Ni/ATW5A

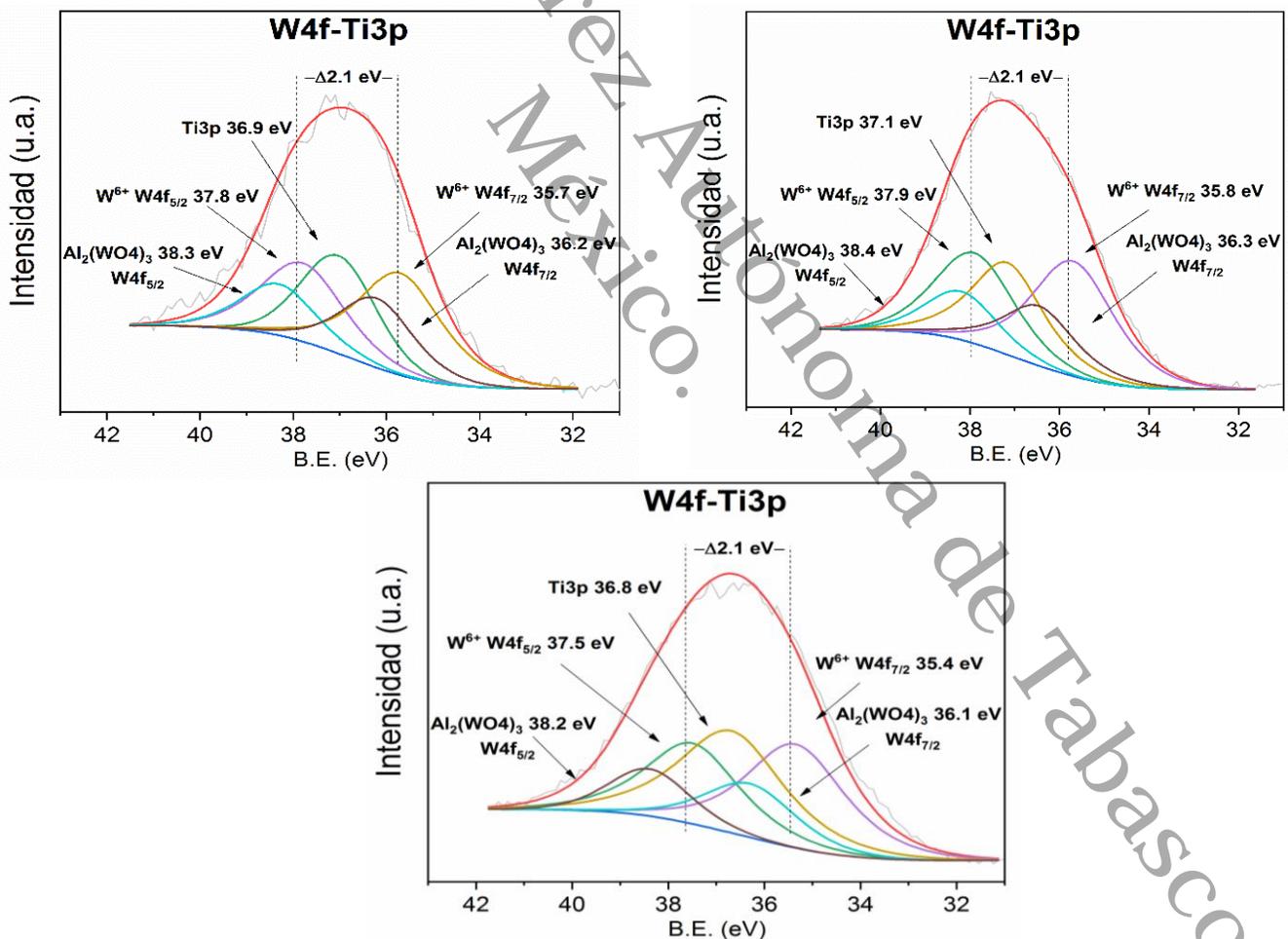
Se indentifico dos dobletes ubicados en 458.7 eV y 464.3 eV que pertenece a las especies de  $Ti2p_{3/2}$ - $Ti2p_{1/2}$   $Ti^{4+}$ , de acuerdo con la diferencia de energia de enlace de 5.6 eV, se confirma la fase Anatasa [195, 199].

El tratamiento reductor a 450 °C, como se ha mencionado anteriormente, reestructuro la superficie del soporte gerando vacaciones que promueven la dispersion. Las vacancias de  $O^{2-}$  que se generaron por la eliminación de grupos hidroxilos; la reduccion  $Ti^{4+}$  se debe a la presencia de Ni, el hidrógeno quimisorbido disociativamente en el Ni puede difundirse desde la superficie de Ni al soporte donde en zonas de  $TiO_2$  puede reducirse  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  este efecto lo menciona Riyapan y Xu *et al.* [264, 265] utilizando  $Pd/TiO_2$  donde se observa la reducción de  $Ti^{4+}$  a temperatura por de bajo de 450 °C debido a la disociación homolitica del  $H_2$  sobre el soporte ver **Figura 34**; debido a esto la sustitución puede ser posible donde los iones de  $W^{6+}$  puede situarse en  $Ti^{4+}$  debido al valor cercado del radio ionico, asi como la interacción de  $W^{6+}$  modificando el entorno químico del  $Al^{3+}$ , en sus estados de coordinación  $AlO_6$  y  $AlO_4$  en 74 eV y 73 eV. Todos estos factores, contribuyeron a la formación de especies de  $Ti^{3+}$  para compensar cargas generadas por la eliminación de grupos hidroxilos, generando vacancias de oxígeno  $O^{2-}$ , estas energias de enlace se observan en la **Figura 54** en valores de 457.4 eV y 462.6 eV que pertece a las especies  $Ti2p_{3/2}$  y  $Ti2p_{1/2}$   $Ti^{3+}$ .

La existencia de estas especies de  $Ti^{3+}$  tambien puede estar sujeta a la transferencia de electrones de  $Ni^{2+}$  a  $Ti^{4+}$  [196], esta interacción evidenciada en el pico de  $Al2p$  en valores de energia de 61 eV asignado a  $Ti3s$  que es asignada a la especie  $Ti^{3+}$ , con una fuerte interacción con  $Ni^{3+}$  como ocurre de acuerdo con la literatura [266]. Estas tranferencias de carga pueden dejar zonas deficientes en la superficie, originando especies de  $Ti^{\delta+}$  no estabilizadas, originado por la tranferencia de electrones de especies de  $Ni^{3+}$ , el pico encontrado en 460 eV y 465.6 eV corresponden a la energía de enlace de  $Ti2p$  Ni-Ti en estado intermetálico [267] con coordinacion tetraedrica [183].

#### 4.1.11.4 Espectros XPS de Alta resolución Wf4-Ti3p

En la **Figura 55** se puede apreciar los espectros de alta resolución del Wf4-Ti3p de los materiales Ni/ATW con 1%, 3% y 5% de Tungsteno. Todos los monometálicos Ni/ATW A presentaron 1 pico en 36.5 eV. Al efectuarse la deconvolución se identificaron 5 picos ubicados en 37.8, 36.9, 35.7 eV, 36.1 y 38.2 eV; Los picos ubicados en 37.9 eV y 35.7 eV, corresponden a la energía de enlace Wf4<sub>7/2</sub> y Wf4<sub>5/2</sub> respectivamente, los cuales son característica de las especies de W<sup>6+</sup> de acuerdo a la base de datos **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database** la relación de Wf4<sub>7/2</sub> y Wf4<sub>5/2</sub> debe ser 4:3, asociado con un arreglo octaédrico de una estructura cristalina monoclinica. La diferencia de energía de enlace entre Wf4<sub>7/2</sub> - Wf4<sub>5/2</sub> es de 2.1 eV, este valor es característico de las especies de W<sup>6+</sup> [166].



**Figura 55** Espectro XPS de Wf4-Ti3p a) Ni/ATW1A, b) Ni/ATW3A y c) Ni/ATW5A

El pico en  $36.8 \pm 0.2$  eV es asignado a la energía de enlace de Ti3p, este pico se vuelve más ancho respecto a los soporte después del tratamiento reductor, esto puede estar relacionado por las vacantes de oxígeno por reducción de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  que conduce a un mayor cambio de energía [163, 204]. De acuerdo con He *et al.* [202], existe una interacción del tipo Coulomb entre los iones de Ti y W generando una recombinación de cargas en estos materiales, teniendo como resultado la formación de  $Ti^{3+}$ , debido al exceso de carga negativa producido por las vacancias de oxígeno, y a su vez migración de electrones de los orbitales 2p del  $WO_3$  y 3d del  $TiO_2$  promoviendo el enlace de Ti-O-W.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en FT-IR donde identificó una banda intensa en el rango de  $1000-500$   $cm^{-1}$  de la **sección 4.1.1**. Esta banda corresponde a los enlaces de M-O-M, el aumento de intensidad prueba la existencia de enlaces Ti-O-W, los cuales han sido confirmados por la energía de enlace Wf4-Ti3p en 36.5 eV, esto ciertamente debido al traslape de la transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  de las especies de titanio y  $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ , los cationes  $Al^{3+}$  no pueden interferir con el estado electrónico del Ti y W debido a la alta energía de los niveles Al3p con respecto a los Ti3d y W5d que tienen la misma energía.

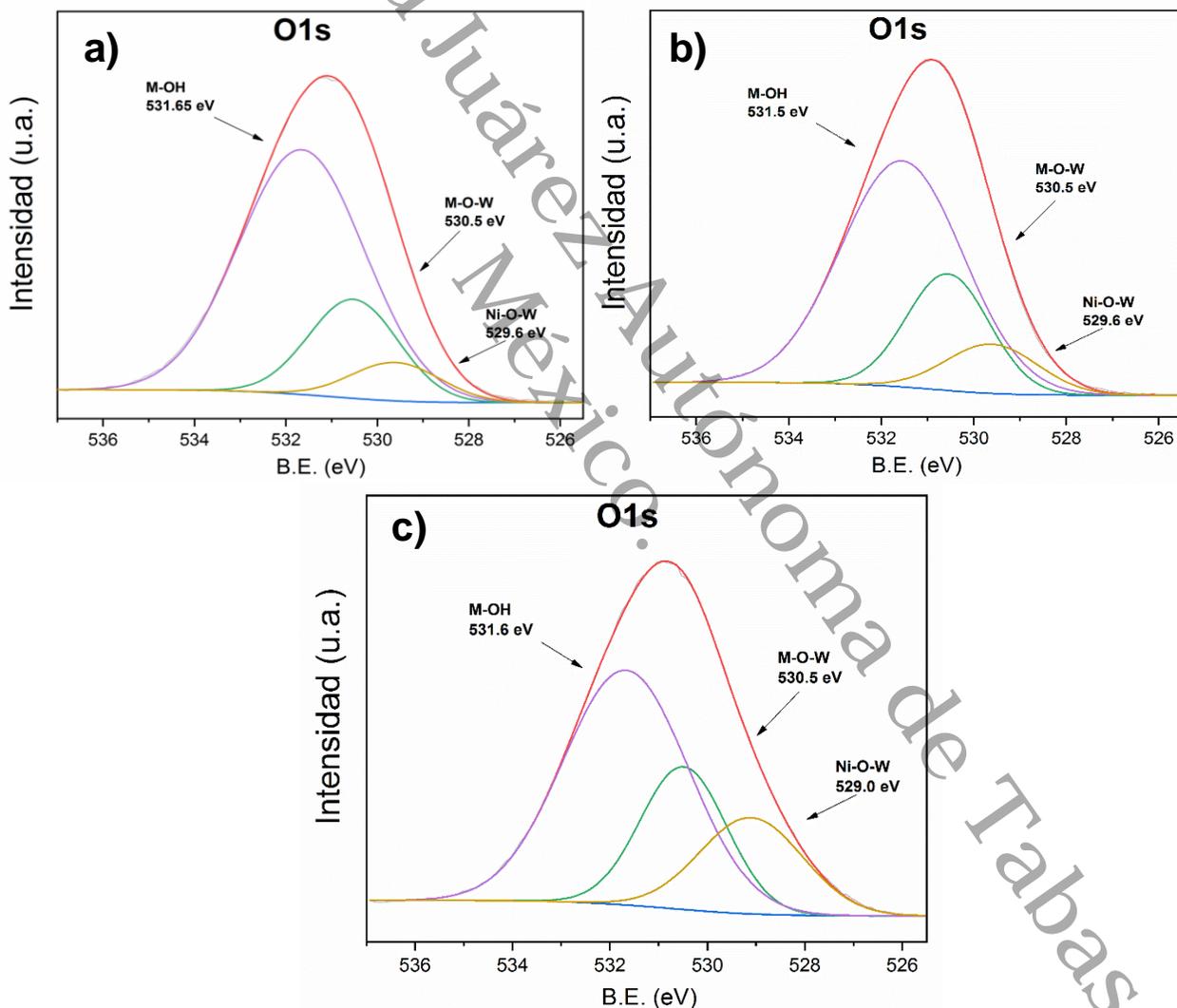
A medida que aumenta en la concentración de  $Ni^0$  localizado en 852 eV los picos localizados en 856 eV asignado a la  $NiAl_2O_4$  disminuyen. Estos resultados muestran que con un aumento en la concentración de tungsteno en el soporte, las especies  $WO_4^{2-}$  tienden a coordinarse con  $Al_2O_3$ , dando lugar a especie de  $Al_2(WO_4)_3$ , que se encuentran localizados en 36.1 eV y 38.2 eV ver **Figura 44**. La diferencia de energía de enlace corrobora esta interacción del W con Al; la intensidad de los picos de  $Al_2(WO_4)_3$  incrementa conforme que el porcentaje de tungsteno aumenta de 1%, 3% y 5% en peso de W. los resultados sugieren que al interaccionar el W y Al, inhibe que  $Ni^{2+}$  y/o  $Ni^{3+}$  formen espinela no estequiometrica  $NiAl_xO_y$ ,  $NiAl_2O_4$  y espinela inversa, especies que dificultan la reducción de Ni por encima de los 600 °C. Por lo tanto, el W ayuda a la reducción de más especies de Ni evitando la formación de  $NiAl_2O_4$ , estos resultados son similares con Amin *et al.* [260] usando lantánidos

lograron inhibir de cierta manera la  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . De acuerdo Horsley *et al.* [241], se puede presentar especies de  $\text{NiWO}_4$  pero debido a que  $\text{WO}_4^{2-}$  se encuentra en la matriz del soporte creando especie  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  ver **Figura 18**. En los espectros  $\text{Wf4-Ti3p}$  no se encontró valores asociados a la especie  $\text{NiWO}_4$  debido a que los valores asignado a la energía de enlace se traslapan con los valores de energía de enlace de  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  el desplazamiento de estos valores puede deberse a la transferencia de electrones de Ni a W [236]. No se observó ningún corrimiento a valores bajos de 35 eV esto se debe porque las especies  $\text{Ni}^{2+}$  y/o  $\text{Ni}^{3+}$  tienden a interaccionar con  $\text{Al}^{3+}$  ocupando sitios tetragonales y octaedritos disponibles.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

#### 4.1.11.5 Espectros XPS de Alta resolución O1s

Los espectros de alta resolución para el O1s correspondiente a los materiales Ni/ATWA se presentan en la **Figura 56**. Los picos de O1s en son anchos, debido a la contribución de oxígenos de diferentes interacciones del soporte basado en óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) y óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) y aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) en el caso del monometálico. Se encontraron 3 picos en 531.6, 530.5 y 529.6 eV.



**Figura 56.** Espectro XPS de O1s a) Ni/ATW1A, b) Ni/ATW3A y c) Ni/ATW5A

El pico O1s de 531.5-531.6 eV se asigna a los grupos OH y oxígeno Al-O. Es fácil de asignar debido a la diferencia de electronegatividad del Al entre los elementos involucrados (Ti, W, Ni) y de acuerdo a los trabajos previos [200]. De acuerdo a Reddy [268] existen vacancias de  $O^{2-}$  generadas durante el método de síntesis en una atmósfera reductora y a la propia fase de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  que ayudan a la dispersión de las especies  $Ni^{2+}$  por estas vacancias de oxígeno, donde el Níquel se coordina en sitios tetraédricos y/o octaédricos. Los 3 materiales presentaron estos picos a valores de energía cercanos a 531.5 de enlace de Al-O que de acuerdo a Chen *et al.* [269] se debe a la formación de espinela no estequiométrica  $NiAl_xO_y$ ,  $NiAl_2O_4$  [177] y los grupos OH generados por la reestructuración del soporte debido a las vacancias de  $O^{2-}$  por lo que los grupos OH estabilizarían la carga de la superficie.

El catalizador Ni/ATW1A con 1% de tungsteno tiene una energía de enlace de 531.65 eV acorde con la literatura, si existe vacantes de oxígeno, la densidad electrónica cerca del átomo de tungsteno aumenta; por lo que en proporciones menores en un pH ácido, se generan más grupos OH en las regiones deficientes de oxígeno, los picos O1s en 531.5 se vuelven más anchos después de la hidrogenación en comparación con los soportes, debido a la generación de vacantes de oxígeno, generados por la reducción de  $Ti^{4+}$  y  $WO_{3-x}$  no estequiométrico resultados similares obtuvo Li *et al.* [204]. Estas especies de grupos hidroxilos OH, deja en evidencia la interacción  $Ni^{2+}$  con los grupos OH formando especies  $Ni(OH)_2$ . El desplazamiento de 0.15 eV podría deberse a la generación de vacancias de  $O^{2-}$  dentro de la red del soporte [221], por el reordenamiento ocasionado por la reducción. La adición de W contribuye a la generación de nuevo de grupos hidroxilos unidos al soporte Al-OH, Ti-OH, W-OH como se observó en los XPS de los soportes y la interacción fuerte de los especies  $Ni^{+2}$  con estos grupos OH, principalmente por la fase  $\gamma$ - $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ .

El pico en 530.5 eV pertenece al oxígeno que se encuentra en la red por la contribución de los diferentes elementos,  $TiO_2$ ,  $WO_3$  y  $Al_2O_3$  [195], de acuerdo con el estudio realizado Benjaram M *et al.* [200] El desplazamiento a eV mayores podría

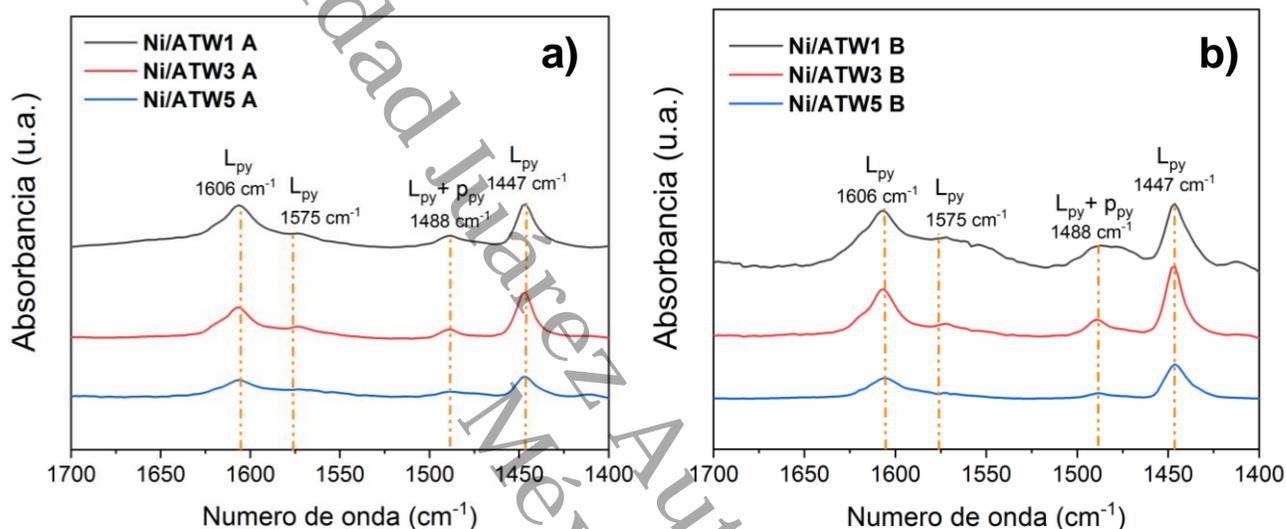
deberse al entorno químico que se producen por las vacantes de oxígeno generados por el tratamiento con  $H_2$ , estos defectos generan un déficit de carga negativa que se compensa por la disminución de carga positiva, es decir formando iones  $Ti^{3+}$  y en realidad estos iones de  $Ti^{3+}$  actúan como donadores de electrones, a su vez se generan nuevos enlaces Ti-O-W con  $WO_3$  para estabilizar las cargas, lo que indica una disminución de la densidad de carga en los átomos Ti y Al debido a la unión con el  $WO_3$  [200] con cargas menores del 1 y 3% en peso del Tungsteno.

El catalizador Ni/ATW5A que tiene una carga del 5% en peso presentó un desplazamiento con un pico máximo en 530.9 eV a valores más altos, aparentemente la adición de W cambia el entorno electrónico de las especie de  $O^{2-}$  generando nuevas interacción con M (Al, W, Ni, Ti). El picos en 529.6 eV en contraste con Ni/ATW1A y Ni/ATW3A muestra un pico más intenso. La razón del aumento se debe a la interacción de  $Ni^{2+}$  en sitios tetraédricos creando enlaces del Ni-O [269] que interactúa con los oxígenos dentro de la espinela  $NiAl_2O_4$ , en consecuencia de este fuerte interacción, las especies de  $Ni^0$  son menores respecto a los catalizadores Ni/ATW1A y Ni/ATW3A ya que existe una fuerte interacción de  $Ni^{2+}$  interaccionando con el soporte por lo que son difícilmente de reducir.

Los resultados sugieren, que con la incorporación de W, la banda en 531 eV disminuye aumentando el porcentaje Ni/ATW5 A > Ni/ATW3 A > Ni/ATW1 A, de un 71.7% con 1% hasta un 52% con 5%. El aumento de tungsteno genera enlaces con M-O-W (M=Al, Ti o Ni) el aumento en el pico 530 eV y 529 eV sugiere este hecho.

#### 4.1.12 Espectroscopia Infrarroja de Piridina

Los resultados de la adsorción de piridina, se realizaron para determinar el tipo de acidez en la superficie del catalizador. Las bandas de absorción de sitios Lewis y Brønsted se presentan en la región infrarroja entre  $1700-1400\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la piridina absorbida [270].

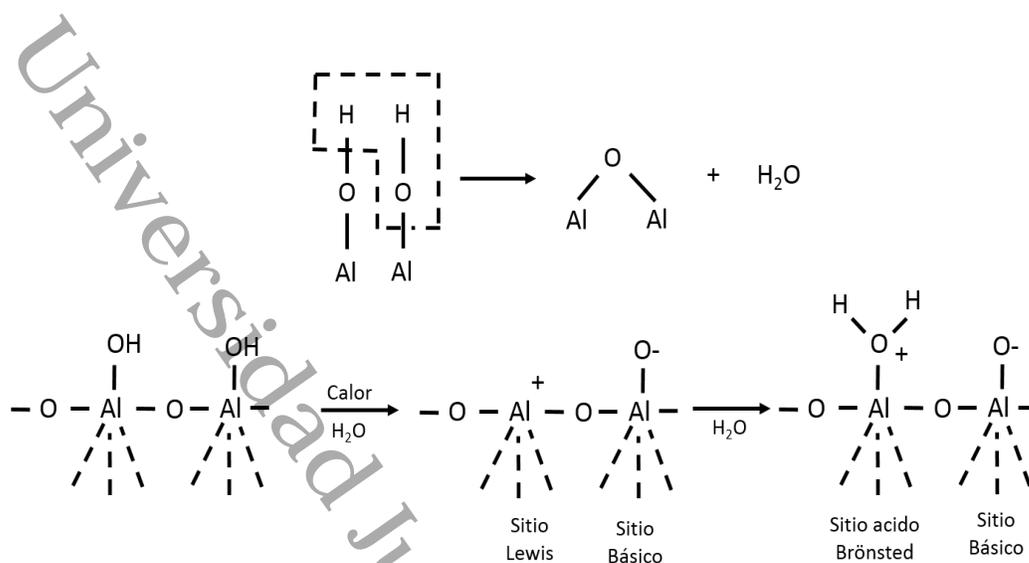


**Figura 57.** Espectros FTIR de Piridina de los catalizadores monometálicos a  $200^{\circ}\text{C}$   
 C a) Ni/ATW A y b) Ni/ATW B sintetizados por el método de suspensión.

En la **Figura 57**, se muestran los espectros de infrarrojo de todos los catalizadores monometálicos a  $200^{\circ}\text{C}$ . Se identificaron las bandas localizadas en  $1606\text{ cm}^{-1}$ ,  $1575\text{ cm}^{-1}$ ,  $1488\text{ cm}^{-1}$  y  $1447\text{ cm}^{-1}$  características a la absorción de piridinas en centros ácidos de tipo Lewis que corresponde a la interacción de par electrones de la piridina sobre los cationes metálicos. De acuerdo con la literatura, las bandas en  $1485\text{ cm}^{-1}$ ,  $1545\text{ cm}^{-1}$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los sitios Brønsted generan una protonación  $\text{PyH}^+$  en ion piridinio [270, 271]. Sin embargo, en ningún catalizador monometálico se detectaron estas bandas. Las bandas localizada en  $1445\text{ cm}^{-1}$  y  $1606\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la coordinación **v19a** y **v8a** respectivamente, se atribuye a la piridina coordinada en puentes de hidrógeno en centros ácidos de Lewis generados por el

Ni y por el soporte [272, 273]. El aumento de la acidez de Lewis puede generarse debido a los enlaces  $W=O$  con coordinación insaturadas de las especies  $W^{6+}$  observadas tanto por los espectros Raman y FTIR. Mientras que las bandas en  $1575\text{ cm}^{-1}$  con coordinación **v19a** y  $1488\text{ cm}^{-1}$  con coordinación **v8a** que corresponde a los centros ácidos Lewis débiles [271]. De acuerdo Leal *et al.* [273] y Mafokoane *et al.* [102] la banda en  $1488\text{ cm}^{-1}$  es típica de sitios (Lewis + Brönsted), la ausencia de sitios brönsted localizada en  $1540\text{ cm}^{-1}$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  disminuye debido a la carga de Ni por el intercambio iónico de los sitios brönsted por la carga positiva de las especies  $Ni^{2+}$ , que se encuentran insaturadas originando sitios Lewis [101]. Debido al recubrimiento de  $Al_2O_3$  en el soporte de acuerdo a los espectros Raman; Tanabe *et al.* [274, 275] menciona que el  $Al_2O_3$  solo presenta sitios ácidos Lewis; esta acidez Lewis se relaciona los cationes de  $Al^{3+}$  en coordinación tetraédrica [276]. La ausencia de la banda  $1540\text{ cm}^{-1}$  indica que no hay sitios Brönsted en la superficie lo suficiente fuertes como para reaccionar con la piridina a temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

De acuerdo a Mafokoane *et al.* [102], el tungsteno genera sitios ácidos Brönsted localizado en  $1540\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye exclusivamente a los centros ácidos  $W-OH$  de Brönsted, por lo que estas especies no se generaron debido al bajo porcentaje de tungsteno presente del 5%, 3% y 1% p/p; de acuerdo a Kumar *et al.* [96], estos sitios se generan en concentraciones de tungsteno a partir del 20%. La presencia de  $TiO_2$  genera un aumento de los sitios Lewis en presencia de  $Al_2O_3$ , debido a un exceso de carga positiva/negativa inducida por la formación de hetero-enlaces con oxígeno lo que da lugar a la formación de enlaces  $Al-O-Ti$  ver **Figura 58**, estos enlaces se forman fácilmente entre los primeros vecinos  $Al-OH$ ,  $Ti-OH$ ,  $W-OH$  en las primeras etapas de la deshidratación, pero a medida que la distancia entre ellos aumenta progresivamente por efecto de la deshidratación, la distorsión del enlace  $M-O-M$  se vuelve más grande, responsable de la fuerza acida, esto es congruente con los espectros XPS de  $O1s$ , donde a medida que se incorpora el Tungsteno y el Níquel aumenta la energía de enlace en  $529\text{ eV}$  y  $530\text{ eV}$  debido a la generación de enlaces.



**Figura 58.** Modelo de Tanabe [274, 275].

Por su parte Wang *et al.* [73] menciona que utilizando un catalizador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, presenta sitios ácidos de Lewis generados mayormente por el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> principalmente por el recubrimiento parcial del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre TiO<sub>2</sub>, lo que concuerda con los resultados Raman de la **sección 4.1.2**. La intensidad de las bandas es proporcional al número total de sitios ácidos Lewis existentes en el catalizador, las bandas del catalizador monometálico Ni/ATW B son más intensas debido a la generación de grupos OH durante la síntesis del soporte, llevando a la eliminación de grupo OH que se encuentran en mayor concentración debido al aditivo de síntesis NH<sub>4</sub>OH que promueve las reacciones de condensación (Oxolación y Olación), donde de acuerdo al pH 9 se generan las especies W<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>8-</sup> y WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de acuerdo a la literatura [154, 155] lo que origina mayor sitios Lewis una vez que ocurre la deshidratación, esto se observó en los FT-IR de los catalizadores monometálicos donde se observó una banda menor en 1640 cm<sup>-1</sup> y 3400 cm<sup>-1</sup> que corresponde a grupos hidroxilos en la superficie del catalizador.

La baja intensidad que se observa en la **figura 57** de los catalizadores monometálicos podría deberse al recubrimiento de las partículas metálicas de Ni en centros activos sitios Lewis, estos resultados son consistente con lo presentado por

Jia *et al.* [217] donde utilizando Ni promueven solamente la presencia de sitios Lewis predominante en la superficie del catalizador monometálico.

La cantidad de sitios ácidos identificados fueron calculados por el área bajo la curva, según el procedimiento de C. Emeis [277]. Los resultados se muestran en la **Tabla 18**, el número total de sitios Lewis fue mayor en los catalizadores monometálicos Ni/ATW B de acuerdo al siguiente orden: **Ni/ATW5 B > Ni/ATW3 B > Ni/ATW1 B**. Por otro lado, los catalizadores Ni/ATW A siguieron el siguiente orden de sitios ácidos de Lewis **Ni/ATW1 A > Ni/ATW5 A > Ni/ATW3 A**. De acuerdo a los resultados de los perfiles TPD H<sub>2</sub>, el catalizador Ni/ATW5 B contiene mayor dispersión metálica teniendo menor especies Ni<sup>2+</sup> a diferencia del catalizador Ni/ATW1 A que presenta una menor dispersión metálica debido a la reducción de la especie NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como se observan en los perfiles TPR-H<sub>2</sub>, donde el catalizador Ni/ATW1 A muestra una menor interacción de Ni con el soporte, el NiO actúa como sitios ácidos Lewis.

El aumento de los sitios ácidos Lewis en el catalizador Ni/ATW3 A y Ni/ATW5 A se debe por el bajo contenido de especies Ni metálico, debido a la reducción incompleta por la fuerte interacción metal-soporte por el aumento de WO<sub>3</sub>, generando el incremento de Ni(OH)<sub>2</sub>; las especies de Ni el catalizador Ni/ATW5 A, se encuentran en NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Ni(OH)<sub>2</sub> como muestran los espectros XPS y el perfil TPR. El aumento de WO<sub>3</sub> sitios ácidos Lewis, podría deber por un aumento en las concentraciones de Ni(OH)<sub>2</sub> con el aumento de WO<sub>3</sub>. El incremento de número de sitios es evidente con el aumento del área superficial al comparar el catalizador Ni/ATW1 A con el catalizador Ni/ATW5 B, sin embargo puede ser por las especies generadas W en el soporte a diferente pH de síntesis. La densidad de sitios ácidos de Lewis  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  en el catalizador Ni/ATW5 A es  $0.89 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  disminuye con 5% de WO<sub>3</sub> debido al aumento en el área superficial respecto al catalizador Ni/ATW1 A con una cantidad de sitios ácidos de Lewis por  $\text{m}^2$  de  $0.84 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Se observa que a pH 9 se generan mayores sitios ácidos de Lewis posiblemente atribuido a la especie  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$  y  $\text{WO}_4^{2-}$  [154, 155] aumentando la densidad de sitios ácidos de Lewis.

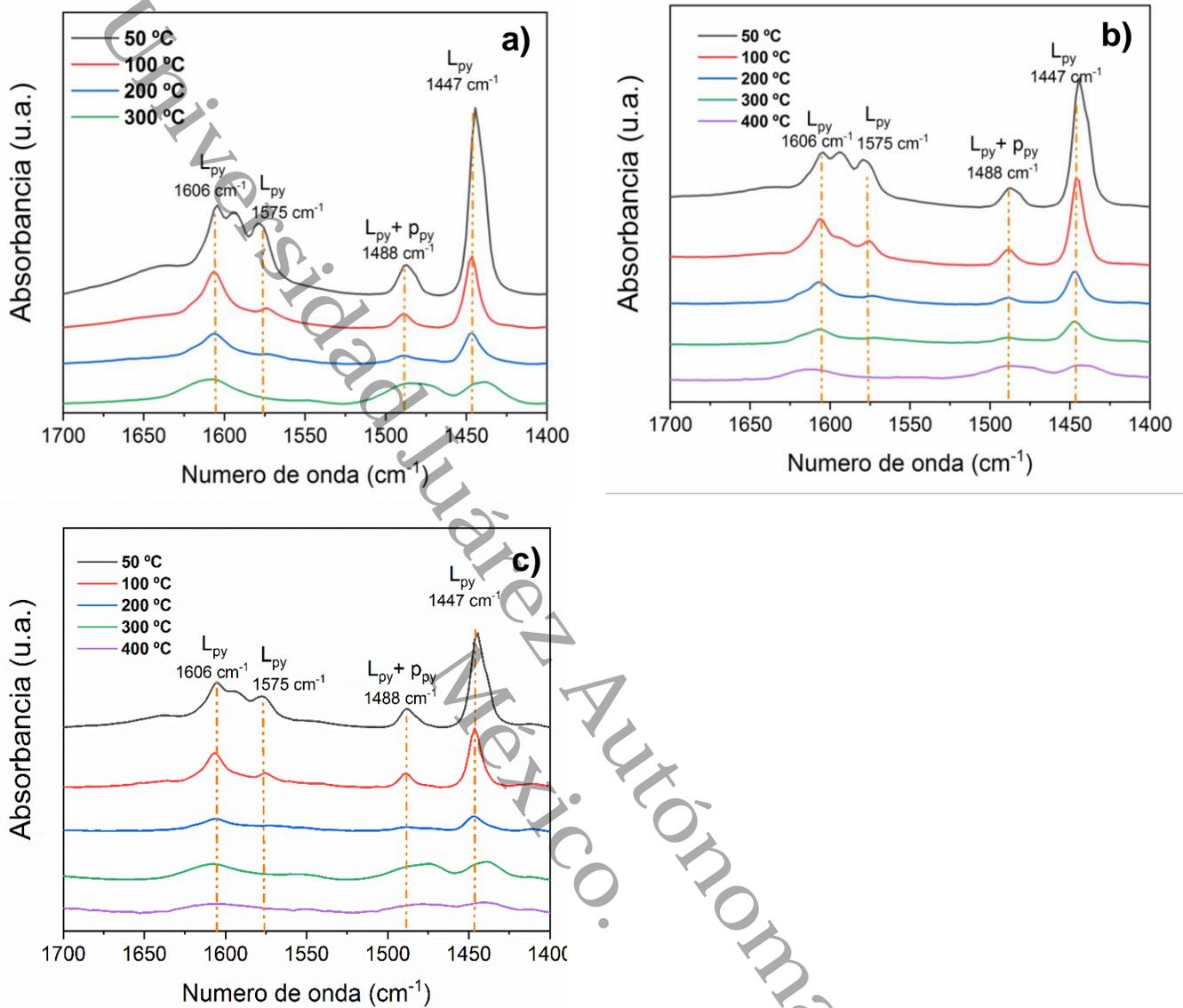
**Tabla 18.** Sitios ácidos del monometálico Ni/ATW A y Ni/ATW B.

Material	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	Brönsted $\mu mol/g_{cat}$	Lewis $\mu mol/g_{cat}$	$\mu mol/m^2$
<b>Ni/ATW1 A</b>	<b>245.9</b>	<b>0</b>	<b>207.1</b>	<b>0.84</b>
Ni/ATW3 A	245.9	0	428.9	1.74
Ni/ATW5 A	321.5	0	286.8	0.89
Ni/ATW1 B	244.3	0	458.9	1.87
Ni/ATW3 B	282.3	0	445.5	1.57
<b>Ni/ATW5 B</b>	<b>317.1</b>	<b>0</b>	<b>385.9</b>	<b>1.21</b>

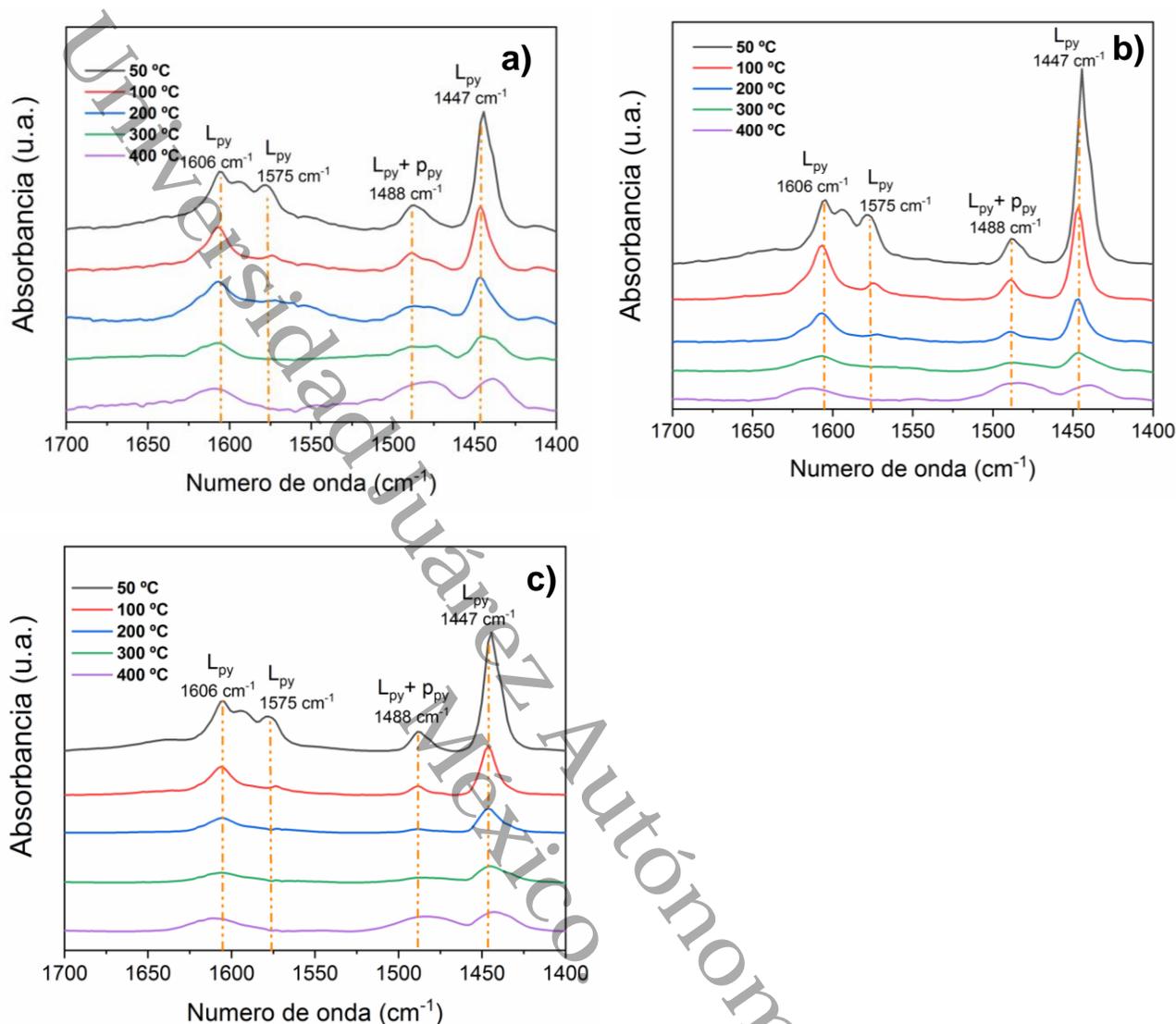
En la **Figura 59** y **Figura 60** se observa los espectros FT-IR de piridina de los catalizadores a diferentes temperaturas, a medida que aumenta la temperatura de 50 °C a 400 °C el número total sitios ácidos Lewis  $\mu mol/g_{cat}$  disminuyen. En la **Tabla 19** se muestran los valores obtenidos a diferentes temperaturas, los datos a 175 °C se obtuvieron interpolando entre 100 °C y 200 °C.

**Tabla 19.** Sitios ácidos de Lewis totales a diferente temperaturas de los catalizadores Ni/ATW A y Ni/ATW B.

Material	50 °C	100 °C	175 °C	200 °C	300 °C	400 °C
	$\mu mol/g_{cat}$					
Ni/ATW1 A	999	331	<b>207.1</b>	154	0	0
Ni/ATW3 A	1234	746	<b>428.9</b>	293	178	0
Ni/ATW5 A	1006	550	<b>286.8</b>	174	0	0
Ni/ATW1 B	1034	559	<b>458.9</b>	416	0	0
Ni/ATW3 B	1472	772	<b>445.5</b>	327	0	0
Ni/ATW5 B	1233	488	<b>385.9</b>	302	0	0



**Figura 59.** Espectro FT-IR de piridina a diferentes temperaturas a) Ni/ATW1 A, b) Ni/ATW3 A y c) Ni/ATW5 A. L<sub>py</sub>: sitios Lewis



**Figura 60.** Espectro FT-IR de piridina a diferentes temperaturas a) Ni/ATW1 B, b) Ni/ATW3 B y c) Ni/ATW5 B. L<sub>py</sub>: sitios Lewis

De acuerdo con los resultados obtenidos de la **Tabla 18**, los catalizadores Ni/ATW3 A y Ni/ATW3 B con 3% de tungsteno. Presentan mayor cantidad de sitios Lewis a 50 °C con 1234  $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$  y 1472  $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$  para Ni/ATW3 A y Ni/ATW3 B respectivamente. Conforme aumenta la temperatura, la cantidad de sitios Lewis va disminuyendo, tal que a 175 °C solo hay sitios ácidos de Lewis con fuerza intermedia. Estos resultados sugieren que a 3% de tungsteno se obtiene la mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis a 50 °C, ya que participan directamente en la

reacción de esterificación del ácido levulínico a sus esteres correspondiente. Se ha informado que los sitios ácidos Lewis son beneficiosos para atraer y activar el grupo carbonilo (C=O) a través de interacciones con el par de electrones del átomo de oxígeno lo que se considera determinante en la conversión a  $\gamma$ -Valerolactona <sup>[278]</sup>.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

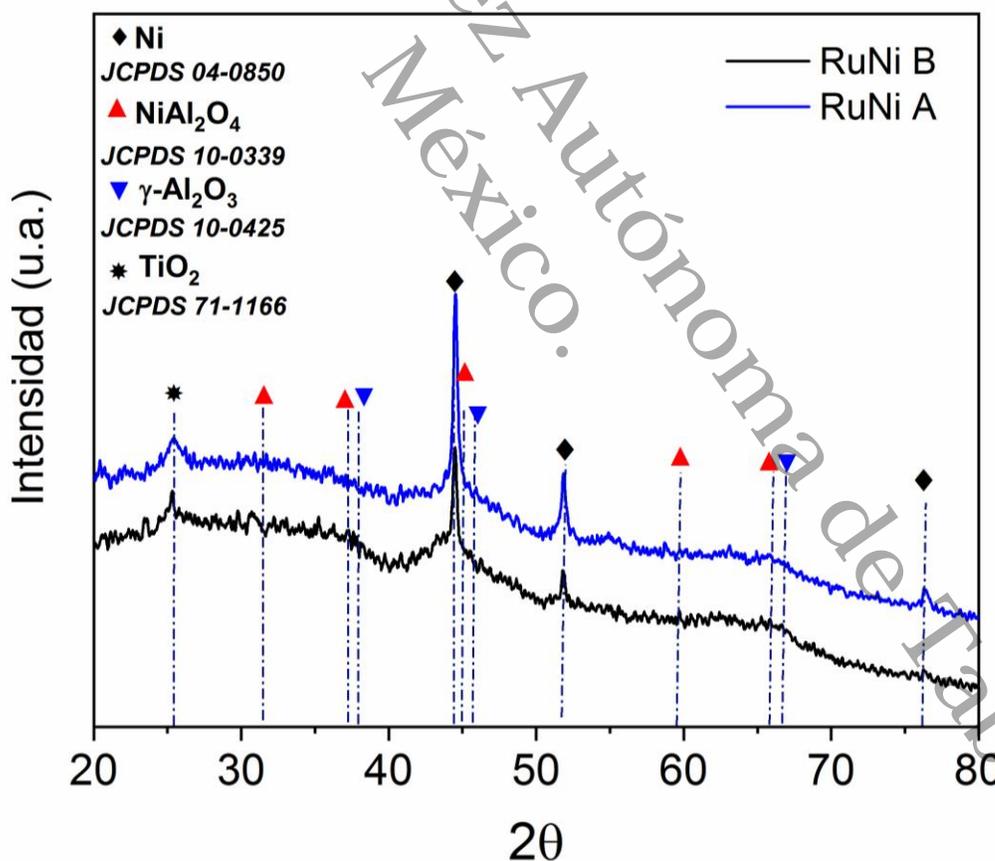
## Bimetálico

# Ru-Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$

## 5 Resultados y Discusiones de los catalizadores Bimetálico

### 5.1 Difracción de rayos X

En la **Figura 61** se presentan los difractogramas de los catalizadores RuNi/ATW1 A y RuNi/ATW5 B, con una relación molar (1:10 Ru:Ni) por el método de Recarga. Se observan señales en  $2\theta = 44.5^\circ$ ,  $51.8^\circ$  y  $76.3^\circ$  correspondientes a los planos (111), (200) y (220) respectivamente. Estos picos se identificaron utilizando la ficha técnica JCPD-04-0850, que pertenece a la especie de Ni metálico con una fase cristalina FCC (cubica centrada en el cuerpo); esta estructura de Níquel metálico se encuentra presente en ambos catalizadores. Por otra parte no se exhibieron ninguna señal característica a  $\text{Ru}^0$ , esto se puede relacionarse con un menor tamaño de partícula debido una buena dispersión.



**Figura 61.** Difractogramas de los catalizadores RuNi/ATW1 A y RuNi/ATW5 B.

**Tabla 20.** Tamaño de cristalito Ni metálico Ni/ATW ácido calculado por la ecuación de Scherrer

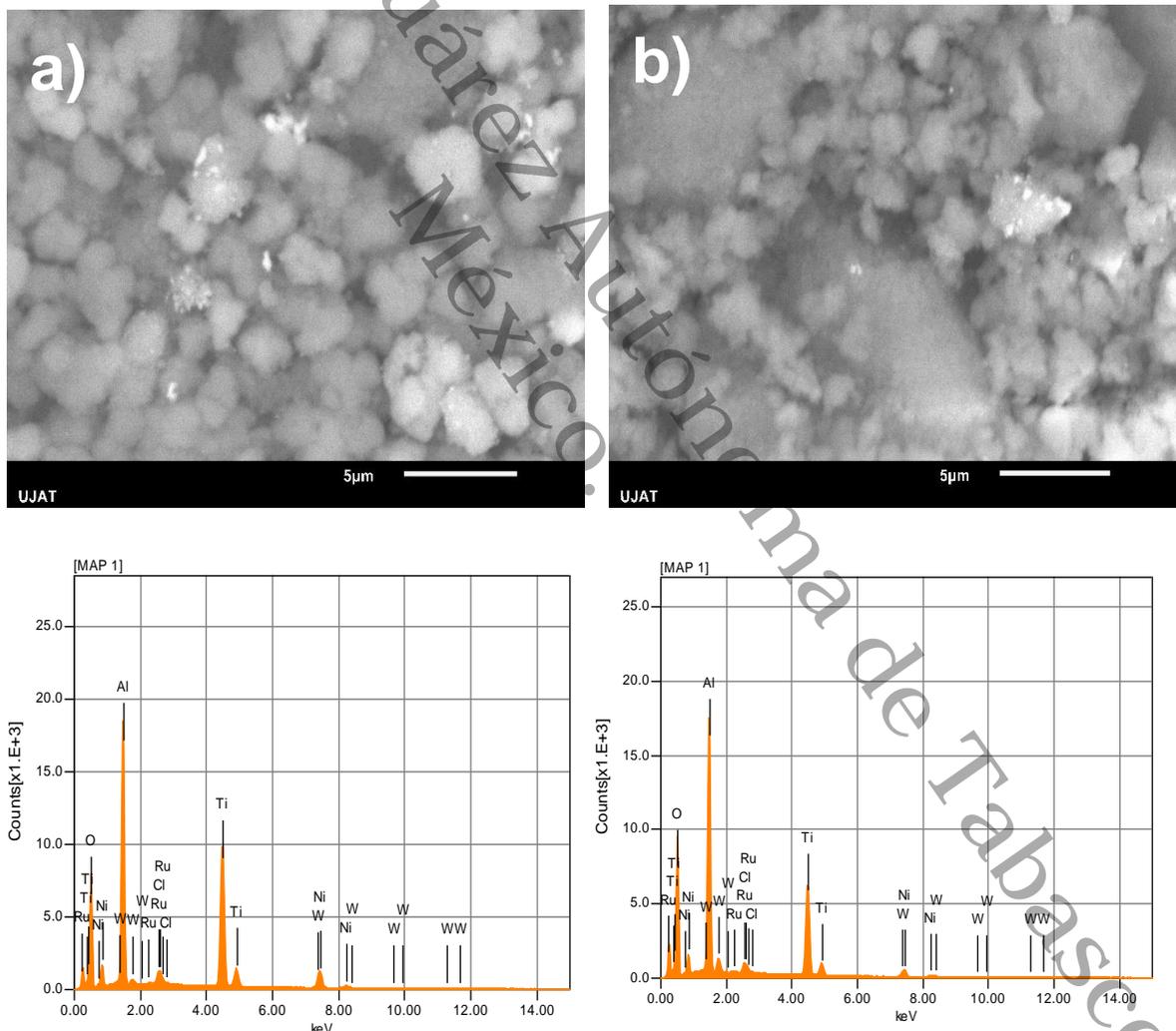
Catalizador	Tamaño del Cristal Ni (111) nm
Ni/ATW1 A	9.4
RuNi/ATW1 A	27
Ni/ATW5 B	9.8
RuNi/ATW5 B	26

En la **Tabla 20** se muestra el tamaño de cristalito metálico calculado con la ecuación de Scherrer de los catalizadores monometálicos y catalizadores bimetalicos Ni/ATW1 A, Ni/ATW5 B, RuNi/ATW1 A y RuNi/ATW5 B respectivamente del plano (111) del Ni metálico. Los catalizadores bimetalicos RuNi/ATW1 A y Ru/ATW5 B mostraron un tamaño de cristalito metálico de 27 nm y 26 nm respectivamente.

El crecimiento del tamaño de cristalito de Ni de acuerdo a Chen *et al.* [279] ocurre durante el proceso de reducción de Ru, las especies NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> y/o NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se pueden reducir, por efecto spillover sobre los sitios Ru<sup>0</sup> reducidos. El pico en 66.7°, se mantuvo en los bimetalicos aun después del depósito de Ru, lo que nos indicaría la resistencia a la reducción de esta estructura sin embargo, el aumento del tamaño de cristalito metálico de Ni podría indicar la reducción NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Esto concuerda con los resultados obtenidos de los catalizadores bimetalicos RuNi/ATW1 A y RuNi/ATW5 B aumentando el tamaño cristalito de Ni a 27 nm y 26 nm respectivamente. Por otro lado. El análisis de difracción de rayos X no logro identificar picos que puedan asignarse a Ru<sup>0</sup>; Upare *et al.* [60] sugiere que al no identificar patrón de difracción indica un alto grado de dispersión, la interacción con ácido clorhídrico en el monometálico probablemente genero la formación de la estructura anatasa [280]. El aumentando el tamaño de cristalito de Ni se debió por efecto spillover sobre las partículas de Ru [279].

## 5.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la **Figura 62** se muestran las micrográficas de los materiales bimetalicos RuNi/ATW1 A y RuNi/ATW5 B, en ambas muestras se observa una morfología amorfa debido al soporte, sin embargo se logra observar una morfología en forma de rosa, esto concuerda con Kasar *et al.* [281] donde menciona que esta morfología es debido a que cada átomo de Ru es rodeado por tres o cuatro átomos de Ni. Asimismo se logró observar claramente las partículas de Ru depositadas en ambas muestras debido al contraste atómico sobre el Ni.



**Figura 62.** Micrografías MEB a 5  $\mu\text{m}$  a) RuNi/ATW1 A y b) RuNi/ATW5 B.

**Tabla 21.** Análisis Elemental EDS de los catalizadores monometálicos Ni/ATW1 A

Catalizador	RuNi/ATW1 A		RuNi/ATW5 B	
Elemento	Masa %	Mol %	Masa %	Mol %
Ni	8.3	3.5	3.9	1.5
Ru	2.7	0.6	2.6	0.6
Al	23.3	21.3	24.4	21.1
Ti	25.5	13.1	19.3	9.3
W	1.1	0.2	3.4	0.4
Cl	0.8	0.5	0.6	0.4
O	39.2	60.7	45.7	66.5

y Ni/ATW5 B.

En la **Tabla 21** se muestran los elementos presente en el catalizador bimetálico, donde se puede identificar la presencia de cloro en 0.8% y 0.6% en peso contenido en el catalizador bimetálico RuNi/ATW1 A y RuNi/ATW5 B respectivamente proveniente del precursor  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  que quedo de manera remanente en la superficie del catalizador como se muestra en la **Figura 63** y **Figura 64**. La interacción del Cloro en el catalizador bimetálico promovió la formación de la estructura anatasa como se observó en difractogramas. En la **Figura 63** y **Figura 64** se observa una dispersión homogénea de Cl sobre la superficie del catalizador. En la **Figura 62** se muestra una morfología en forma de flor de acuerdo con Nguyen *et al.* [280] se debe al crecimiento y ensamblaje casi perfecto de numerosos nanoprismas de  $\text{TiO}_2$ , por lo que el pico en  $2\theta = 25.3^\circ$  en el difractograma de la fase anatasa se podrían asignar a esta morfología, por lo que el Cl desempeñó un papel de acelerador de la nucleación de los nanocristales de  $\text{TiO}_2$  durante el depósito de Ru. El crecimiento de la fase anatasa pudo haber influido en el crecimiento de la

estructura de Ni metálico aumento el tamaño de cristalito lo que pudo a ver generado aglomeración de Ni por efecto del depósito de Ru [279].

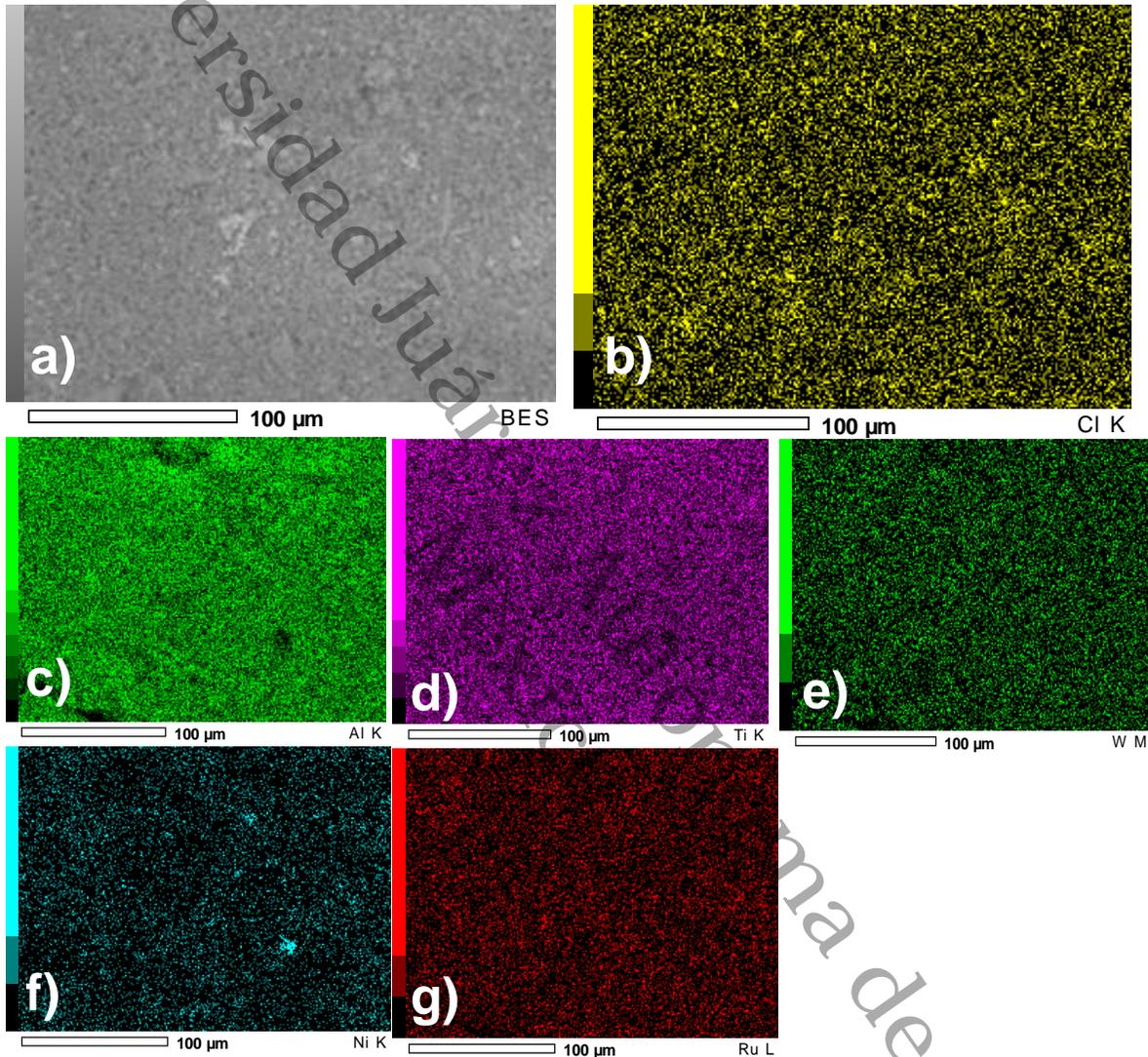


Figura 63. Análisis elemental de RuNi/ATW1 A a 100 μm.

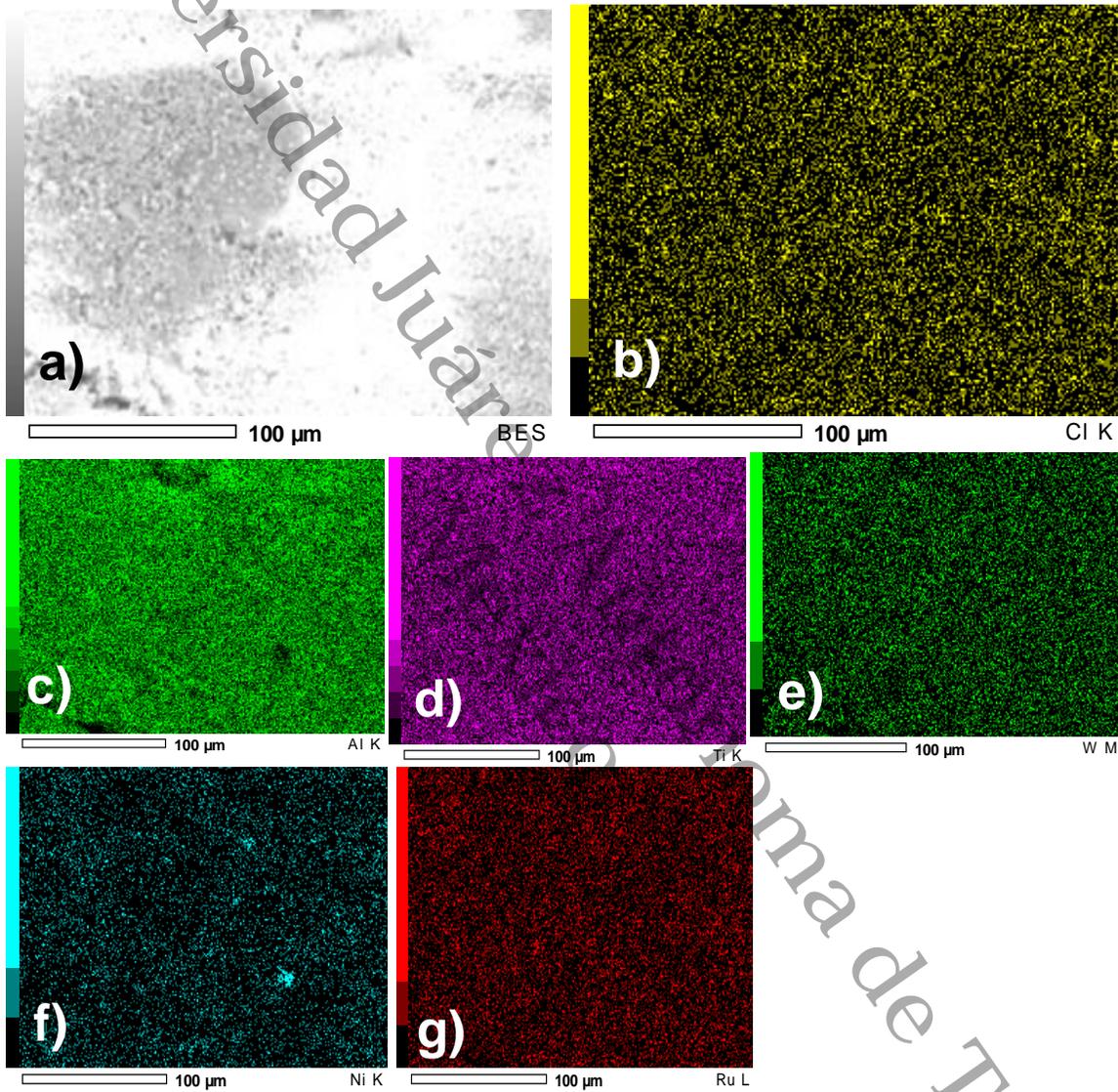


Figura 64. Análisis elemental de RuNi/ATW5 B a 100 μm.

## 6 Evaluación Catalítica

### 6.1 Producción de GVL a partir de ácido levulínico

La reacción para la producción de GVL utilizando ácido levulínico como precursor, se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable de 50 mL de alta presión, equipado con sistema de agitación magnética ver figura 65. La reacción se realizó utilizando 0.6 g de ácido levulínico (Sigma-Adrich 99.9% de pureza) en una solución de 30 mL de metanol, usando 0.2 g de catalizador monometálico con una relación 3 (ácido levulínico/catalizador). La reacción se efectuó a una temperatura de 175 °C, con una agitación de 500 rpm con una presión de 40 bar de H<sub>2</sub>. La reacción se estuvo monitoreando durante 24 h donde se tomaron muestras en diferentes tiempos.

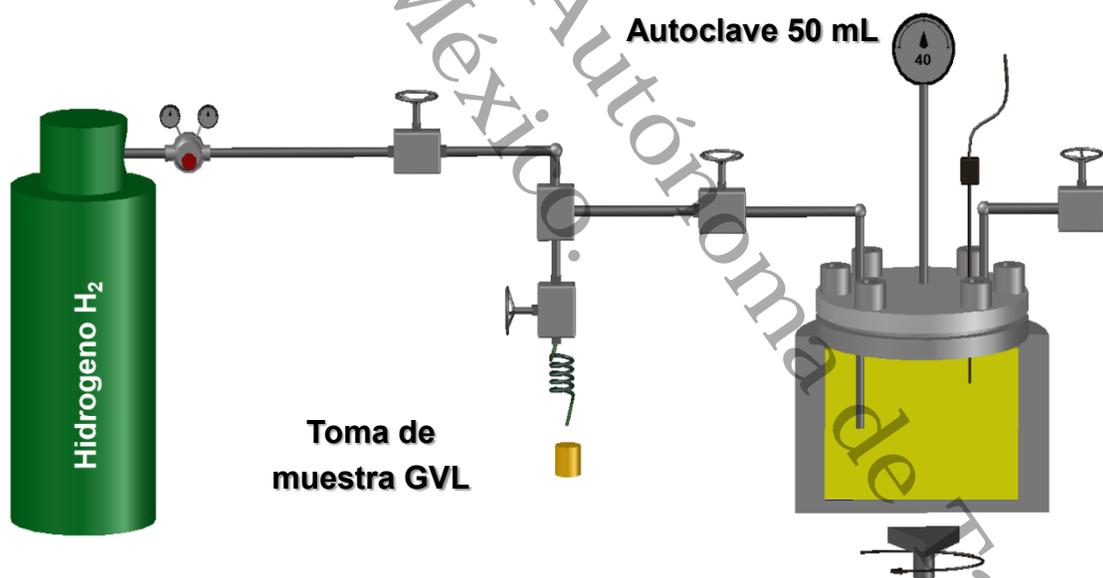


Figura 65. Sistema de reacción para la producción de GVL.

### 6.1.1 Cuantificación de GVL por cromatografía de gases

El crudo de reacción se analizó en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 Plus, con una columna Agilent equipado con un detector FID con una columna capilar HP-5 19091J-413 (30 cm x 0.32 mm x 0.25  $\mu$ m). La temperatura inicial de la columna fue de 80 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min, con un volumen de inyección de 0.5  $\mu$ l, la temperatura del inyector SPLIT fue de 250 °C y la temperatura del detector fue de 270 °C con un flujo de 30 mL/min de H<sub>2</sub> y 300 mL/min de aire, el gas portador fue He con un flujo de 25 mL/min.

La conversión del ácido levulínico y rendimiento de GVL se calculó mediante las ecuaciones siguientes:

Ecuación 2.

$$\% \text{ Rendimiento de GVL} = \left( \frac{\text{Moles de GVL Producidos}}{\text{Moles de LA iniciales}} \right) \times 100\%$$

Ecuación 3.

$$\% \text{ Selectividad de GVL} = \left( \frac{\text{Moles de GVL Producidos}}{\text{Moles de LA consumidos}} \right) \times 100\%$$

Ecuación 4.

$$\% \text{ Conversion de LA} = \left( \frac{\text{Moles de LA consumidos}}{\text{Moles de LA iniciales}} \right) \times 100\%$$

En la **Figura 66** y la **Tabla 22** se muestran los cromatogramas y los tiempos de retención de las moléculas  $\alpha$ -Angelica lactona,  $\gamma$ -valerolactona, metanol y ácido levulínico donde se obtuvo el área bajo la curva para obtener los porcentajes de rendimiento, conversión y selectividad.

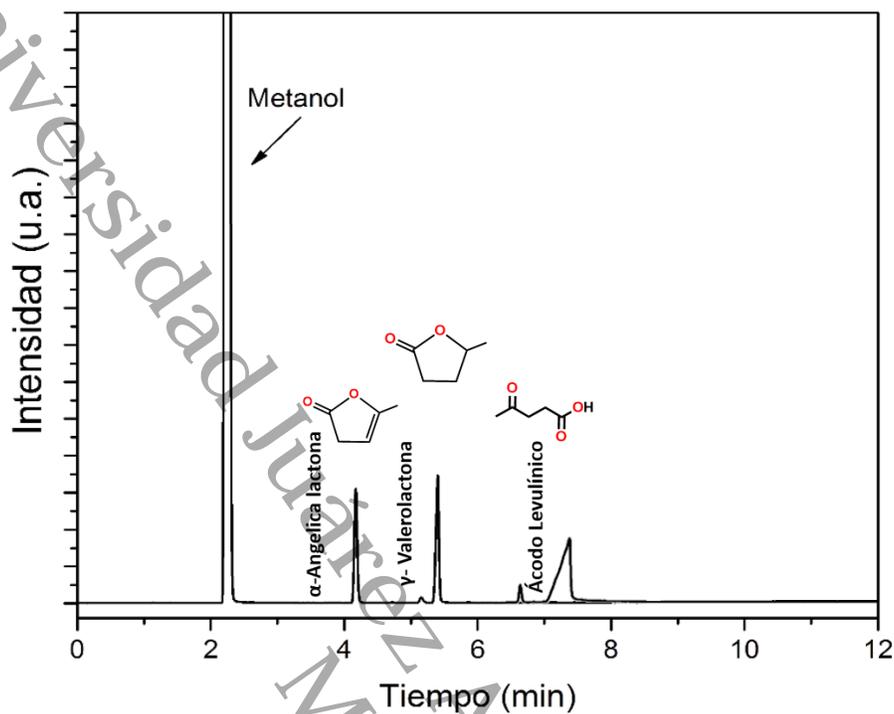


Figura 66. Cromatograma de ácido levulínico,  $\alpha$ -angelica lactona y  $\gamma$ -valerolactona.

Tabla 22. Tiempo de retención de los compuestos

Tiempo (min)	Analito
2.4	Metanol
4.3	$\alpha$ -angelica lactona
5.4	$\gamma$ -valerolactona
6.6	Ácido levulínico

### **6.1.2 *Análisis de crudo de reacción de GVL por Espectroscopia de resonancia magnética nuclear RMN de protón H<sup>1</sup>***

El crudo de reacción, se extrajo del reactor una vez que enfrió a temperatura ambiente, el catalizador debido a sus propiedades magnéticas se separó para extraer la muestra líquida. Una vez separado el catalizador y filtrado el crudo de reacción se dejó evaporar el solvente (Metanol) a temperatura ambiente. A esta muestra final se analizó por RMN H<sup>1</sup> para identificar los productos de la conversión del ácido levulínico a GVL y sus productos generados en la hidrogenación de ácido levulínico. Se utilizó un Espectrómetro de RMN Bruker, mod. Avance III 600 MHz, utilizando cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>, 25°C). Los espectros se procesaron con el programa MestReNova. RMN H<sup>1</sup> (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# Evaluación catalítica de los Monometálicos Ni/ATW

## 7 Producción de $\gamma$ -Valerolactona a partir de Ácido levulínico

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la evaluación catalítica de los catalizadores monometálicos Ni/ATW A y Ni/ATW B para la obtención de GVL utilizando ácido levulínico como precursor. El ácido levulínico (LA) es un interesante intermediario químico con muchos usos potenciales: disolvente, anticongelante, polímeros, resinas, saborizantes, fármacos y biocombustible. Se obtiene mediante la hidrólisis ácida de azúcares, debido a que contiene dos grupos funcionales; grupo cetona y ácido carboxílico, lo convierte en molécula plataforma con diversas aplicaciones. Algunas sustancias químicas importantes que se pueden obtener son los ésteres de levulinato,  $\gamma$ -valerolactona,  $\alpha$ -angélica lactona, ácido acrílico y 1,4-pentanodiol. La reacción catalítica para la hidrogenación de ácido levulínico a GVL es muy importante debido a las diversas aplicaciones a nivel industrial, tales como biocombustible, producto farmacéutico, aditivo alimentario y disolvente verde. La conversión de ácido levulínico en GVL es una reacción importante ya que requiere el desarrollo de catalizadores baratos, altamente efectivos y en condiciones de reacción moderadas, como es el uso de metales no nobles y disolventes verdes. Debido a los catalizadores basados en metales de transición tienen una mayor disponibilidad y menor precio en operaciones a gran escala. Sin embargo, uno de los principales problemas de la reacción inmersa en agua es la lixiviación, aunque se han encontrado materiales tolerantes como carbono o sílice, los problemas que presentan es el bajo rendimiento de GVL. El uso de alcoholes primarios es una solución a este problema ya que inhiben la lixiviación formando levulinato de alquilo; una molécula de alto valor agrado. Por lo que los catalizadores Ni/ATW A y Ni/ATW B basados en Ni, tienen las características fisicoquímicas adecuadas para la hidrogenación de LA para obtener GVL.

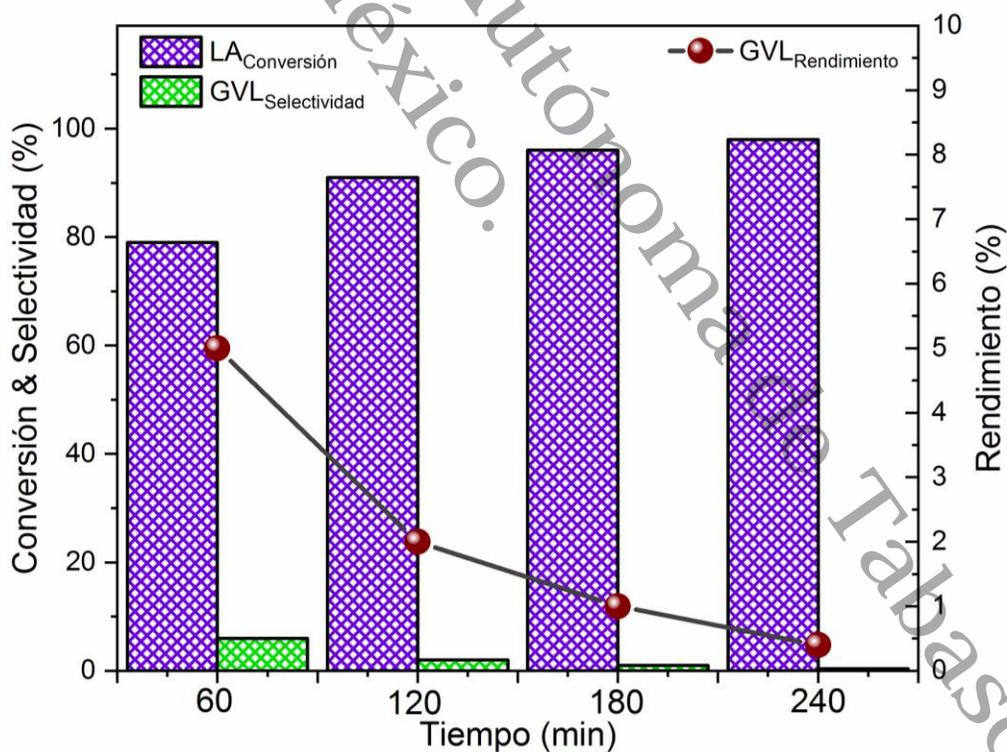
## 7.1 Producción de GVL de los catalizadores

### Ni/ATW A

#### 7.1.1 Evaluación catalítica del soporte ATW1 A

En este apartado se mostrara los resultados del estudio de la evaluación catalítica utilizando los catalizadores Ni/ATW1 A, Ni/ATW3 A y Ni/ATW5 A para producir GVL a partir de la hidrogenación de ácido levulínico.

La **Figura 67** y la **Tabla 23** muestra la actividad catalítica del soporte ATW1, el cual presento una conversión del 80% a 60 min de reacción; la conversión de LA fue aumentando hasta llegar a un 98% de conversión en un tiempo de 240 min de reacción. Se obtuvo una conversión del 6% de rendimiento de GVL a los 60 min, sin embargo la conversión disminuyo a los 120 min del 6% a 2% de rendimiento. De acuerdo con la literatura la apertura del anillo de la GVL puede generar 1,4 pentanodiol o ácido pentanoico [111]. Kumar *et al.* [96] menciona la apertura se da en sitios activos Brönsted para formar combustibles valericos.



**Figura 67.** Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador ATW1 A.

**Tabla 23.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del soporte ATW1 A

Tiempo (h)	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)
1	79	5	6
2	91	2	2
3	96	1	1
4	98	0.4	0.4

En general la esterificación de LA ocurre en presencia de un alcohol, como por ejemplo: metanol, etano, propanol o butanol en presencia un catalizador ácido [13, 91, 111]. La acidez del sistema  $Al_2O_3-TiO_2-WO_3$  ya ha sido estudiada en otros trabajos dando buenos resultados especialmente por sus acidez y área superficial en la conversión de Celulosa y Glucosa a 5-HMF con cargas de  $WO_3$  de 5% p/p [12, 120].

De acuerdo con los resultados de la **Figura 67**, la conversión del LA en un 79% en 1 h sugiere la formación levulinato de metilo debido al metanol como medio de reacción que favoreció la reacción [66, 91, 101]. Enumula *et al.* [95] presentó un sistema  $WO_3-SBA-16$  con 3% p/p de  $WO_3$  aumenta la acidez tipo Lewis y Brönsted en el soporte y el área superficial, mejorando las conversiones del ácido levulínico. La selectividad a levulinato de etilo es más alta con 3% de  $WO_3$ , utilizando 5% no hay mejora en la actividad catalítica. El sistema ATW1 A con 1% de tungsteno tuvo una conversión casi total del ácido levulínico en 4 h de reacción siendo más efectivo con tan solo 1% de  $WO_3$  p/p. La esterificación de levulinatos de alquilo es más selectivo en alcoholes primarios que en alcoholes secundarios, esto debido al impedimento estérico del grupo OH de los alcoholes secundarios, sobre el ataque nucleofílico del grupo OH del alcohol al grupo carbonilo del ácido levulínico [95]. Otra de las ventajas de realizar la esterificación del LA en un medio alcohólico, es la mínima lixiviación; debido al grupo carbonilo libre del LA no se encuentra disponible, por lo que no

puede crear complejos de Ni soluble <sup>[91]</sup>. De acuerdo con los resultados mostrados en la **Tabla 23**, el soporte con un 1% p/p de WO<sub>3</sub> inmerso en metanol, genera una conversión de ácido levulinico del 98% en 4 h a una temperatura 175 °C; condiciones energéticas mucho menores a lo reportado por Emula *et al.* <sup>[95]</sup> con un 96% a 250 °C. Por lo tanto, el tungsteno influye sobre el área superficial y la acidez. Esta última propiedad se favorece debido a la dispersión, como se mostró en las micrografías MEB-EDX, generando sitios Lewis y Brönsted necesarios para la formación de Metil-Levulinato.

Los levulinatos de alquilo son una clase de derivados notables del ácido levulínico, con una amplia gama de aplicaciones como: aditivos para combustibles, aromatizantes y plastificantes. La producción de levulinatos de alquilos de cadena larga es un enfoque que actualmente se investiga, debido a las estructuras similares al biodiesel <sup>[282]</sup>.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

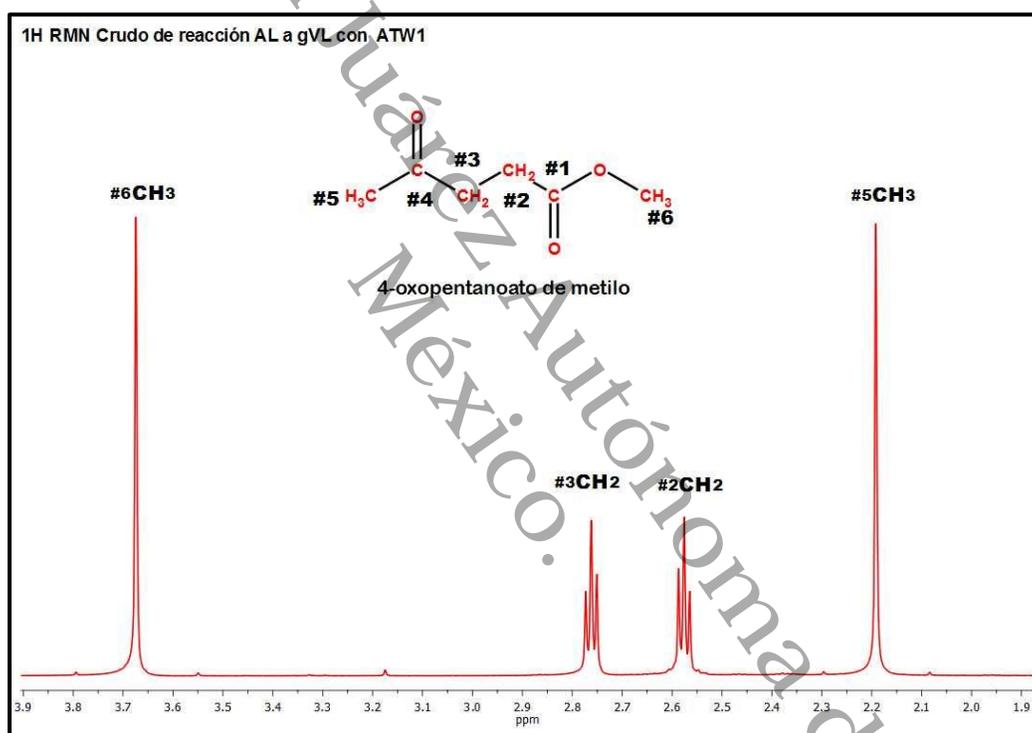
### 7.1.1.1 Elucidación por RMN de $H^1$ del crudo de reacción del soporte ATW1 A

Al evaluar y analizar por cromatografía de gases las alícuotas de reacción obtenidas del soporte ATW1A, fue posible identificar intermediarios de reacción del ácido levulínico a  $\gamma$ -Valerolactona. Para corroborar la formación de subproductos de reacción, se realizaron análisis RMN  $H^1$  a las muestras finales de reacción.

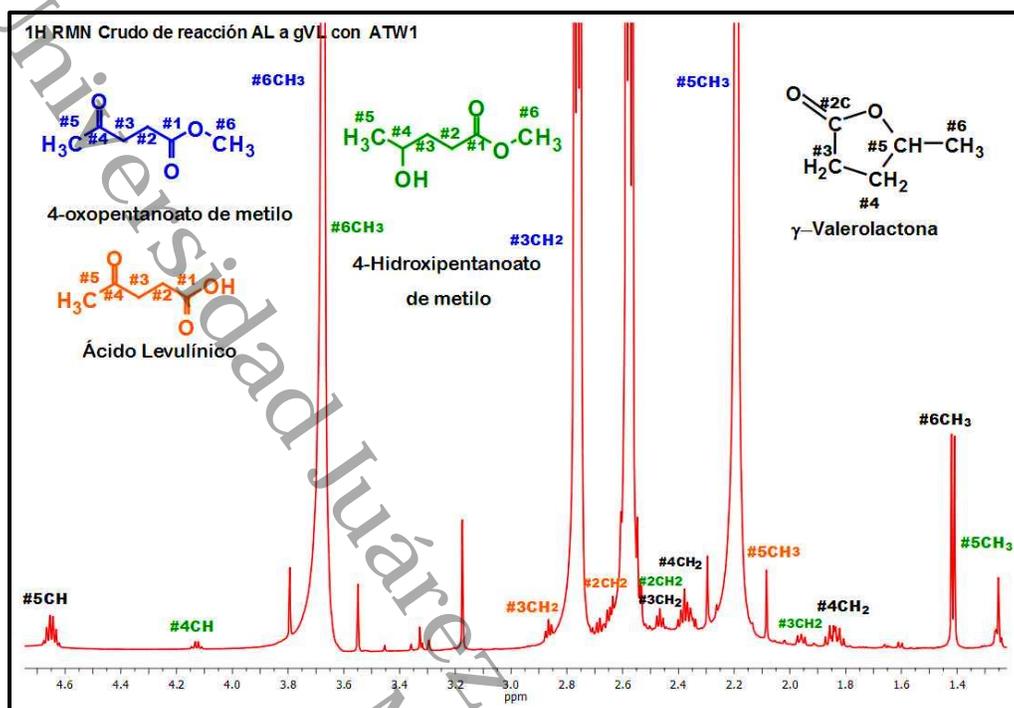
Para poder llevar a cabo el análisis por RMN, las muestras fueron tratadas con  $d$ -cloroformo ( $CDCl_3$ ), los archivos fid fueron analizados en el programa *MestReNova*® para identificar los productos formados en la conversión del ácido levulínico a  $\gamma$ -valerolactona. En la **Figura 68** se encuentra el espectro RMN  $H^1$  del catalizador ATW1A correspondiente al crudo de reacción a 4 horas, se observa señales intensas del procesos de esterificación del ácido levulínico a metil levulinato, este proceso de esterificación está esquematizado en la **Figura 70**. Se identificaron los tripletes generados por los protones  $CH_2$  vecinos a los carbonos correspondientes  $\#_2CH_2$ ,  $\delta = 2.57$  ppm y  $\#_3CH_2$ ,  $\delta = 2.76$ ppm, así mismo, se aprecian detalladamente los singuletes para estos protones  $\#_5CH_3$ ,  $\delta = 2.19$  ppm y  $\#_6CH_3$ ,  $\delta = 3.67$  ppm. El catalizador ATW1 genera  $\gamma$ -valerolactona a 30 min de reacción, como se muestra en la **Figura 67**, con un 6% de rendimiento y este porcentaje desaparece a las 3 horas de reacción. Esto se corrobora con las señales de la  $\gamma$ -Valerolactona obtenidas en los espectros de RMN  $H^1$  de la **Figura 69** de una muestra analizada a 2 horas de reacción. En estos espectros de RMN  $H^1$  se aprecian señales de los protones de la conversión del ácido levulínico (singulete  $\#_5CH_3$ , los tripletes de los protones  $\#_2CH_2$  y  $\#_3CH_2$ ), levulinato de metilo o 4-oxopenanoato de metilo (singuletes de los protones  $\#_5CH_3$  y  $\#_6CH_3$ , los tripletes de los protones  $\#_2CH_2$  y  $\#_3CH_2$ ), 4-Hidroxipenanoato de metilo (singuletes de los protones  $\#_5CH_3$ ,  $\#_6CH_3$ , los tripletes de los protones  $\#_2CH_2$ ,  $\#_3CH_2$  y un multiplete de la señal del protón  $\#_4CH$ ),  $\gamma$ -Valerolactona se generan la multiplicidad de los protones vecinos para  $\#_3CH_2$  y  $\#_4CH_2$  multiplicidad de  $\#_5CH$ , por último el doblete correspondiente a  $\#_6CH_3$  generado a partir de su vecino CH. Estos espectros de RMN  $H^1$  son importantes para establecer que el proceso de conversión del ácido levulínico a los esteres se requiere de sitios ácidos y en el proceso de hidrogenación son necesarios sitios

metálicos activos disponibles en la superficie del catalizador para producir la  $\gamma$ -Valerolactona.

Se puede deducir que el 1% de tungsteno en el catalizador ATW1A generó rendimientos bajos de GVL. El decremento en el rendimiento de esta molécula se puede deber a la etapa hidrogenación de GVL, esta reacción es favorable principalmente por la presencia de sitios básicos y presiones altas dando paso a la formación del 1,4 pentanodiol o al ácido pentanoico [111, 283, 284].

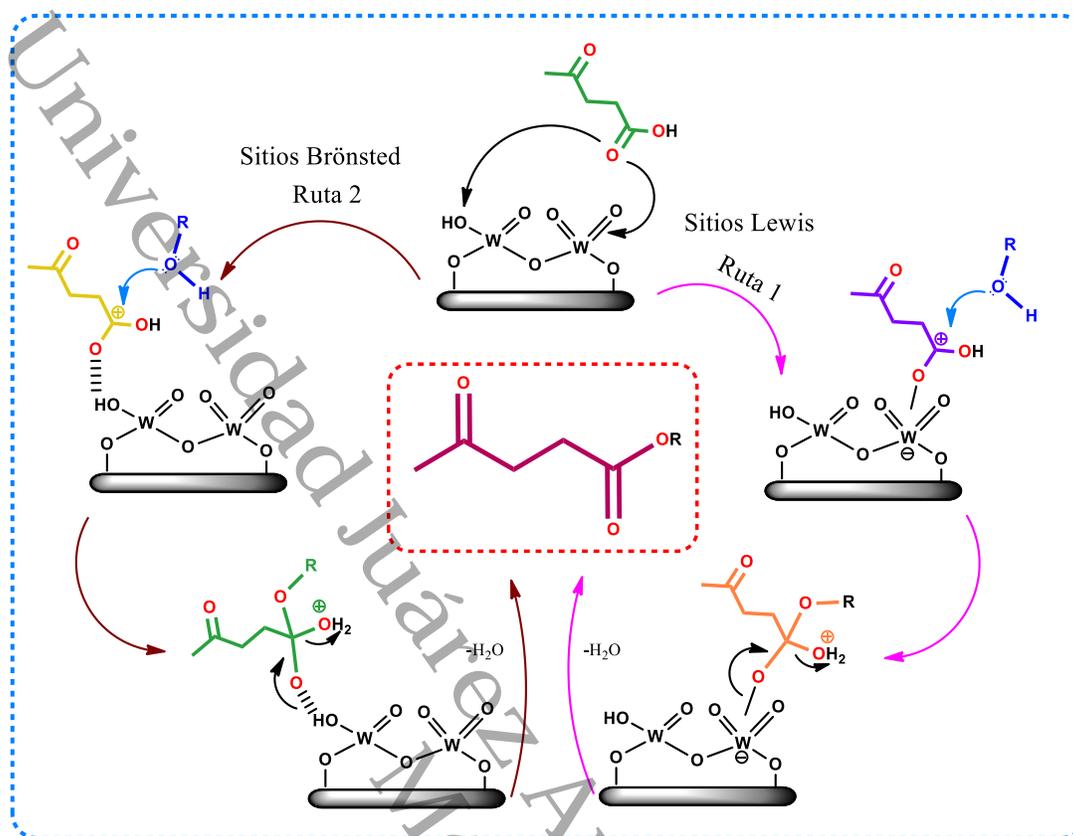


**Figura 68** RMN de H<sup>1</sup> del crudo de reacción de ácido levulínico a  $\gamma$ -Valerolactona utilizando ATW1A en 4 h de reacción.



**Figura 69.** RMN de H<sup>1</sup> del crudo de reacción de ácido levulínico a  $\gamma$ -Valerolactona utilizando ATW1A en 2 h de reacción.

Con base en los resultados, se propone el mecanismo de reacción de la esterificación del ácido levulínico, véase **Figura 70**. La **ruta 1** se lleva a cabo por los sitios Lewis, la adsorción del grupo carbonilo del ácido carboxílico en el ácido levulínico sobre el sitio Lewis aumenta el carácter electrófilo del grupo carbonilo. El ataque nucleofílico del oxígeno del alcohol sobre el carbono del grupo carbonilo es seguido de la deshidratación dando como producto el éster levulinato. La **ruta 2** se da por la adsorción del grupo carbonilo del ácido carboxílico del ácido levulínico en sitios Brønsted que se originan a partir de W-OH, lo que conduce a la generación de carbono carbonilo electrófilo. El ataque nucleofílico seguido por la etapa de deshidratación forma el éster levulinato <sup>[95]</sup>.



**Figura 70.** Mecanismo de reacción de sitios Lewis y brønsted en la esterificación del ácido levulínico [95].

De acuerdo con el cromatograma de la reacción del soporte ATW1 A, véase **Figura 71**; se observa un pico en 5.9 min, la intensidad de este pico podría suponer la formación de metil levulinato, debido a que el pico aumenta a medida que la conversión de ácido levulínico aumenta. La conversión del ácido levulínico de un 98% en 4 h de reacción significa la fácil accesibilidad de los sitios activos del soporte.

El WO<sub>3</sub> se encuentra en la superficie cubriendo parcialmente a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, De acuerdo a los resultados Raman y FT-IR, los resultados Raman muestran que el WO<sub>3</sub> un doble enlace W=O, dichos enlaces generan un sitios Lewis débiles [271] necesario para que se lleve a cabo la esterificación en Metanol. Estos resultados indican la poca capacidad de hidrogenación del soporte, obteniendo rendimiento del 6% en 60 min de GVL. La conversión de GVL se debe al tungsteno que se encuentra en la superficie en forma de óxido WO<sub>3</sub> como muestran los espectros W4f-Ti3p; lo

que explicaría el bajo rendimiento de GVL y la selectividad a Metil levulinato [95]. Esto se deriva del aumento de acidez Lewis originado por la formación de enlaces con Ti y Al promovido por la unión de W-O en zonas deficientes de oxígeno alrededor de  $Ti^{4+}$  y  $Al^{3+}$ , tal como se observa en los espectros O1s y Al2p. Los nuevos sitios Lewis generan levulinato de metilo de acuerdo a los resultados de RMN  $H^1$ , resultado que se discutirá más adelante.

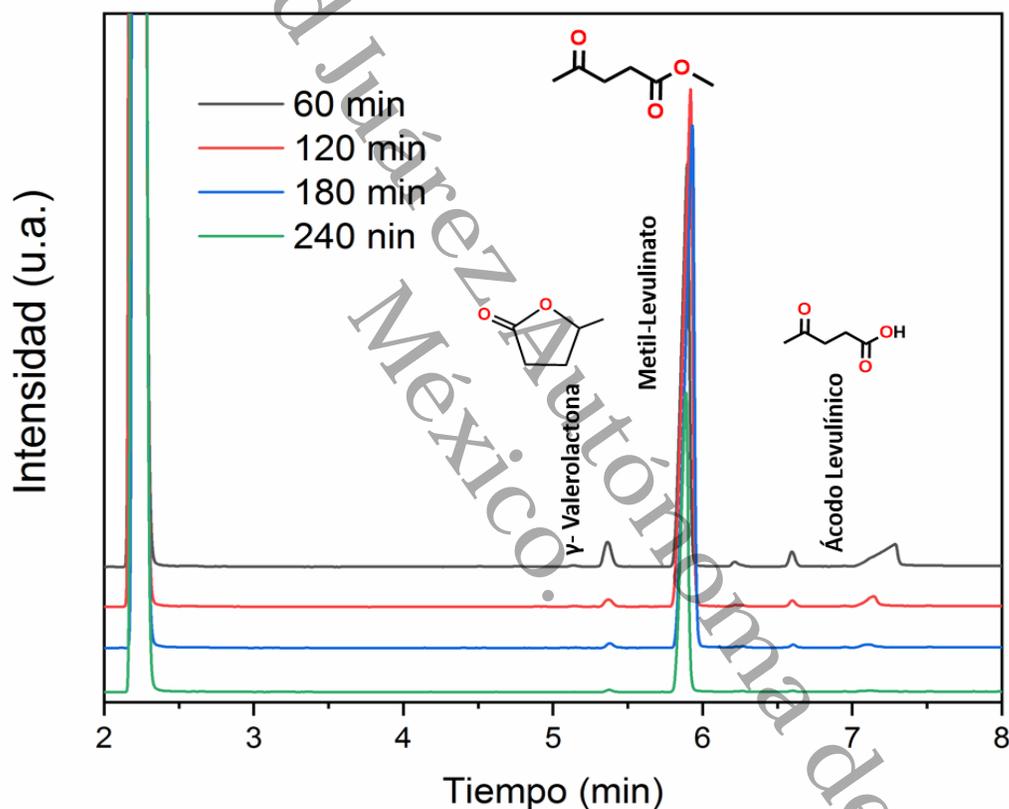
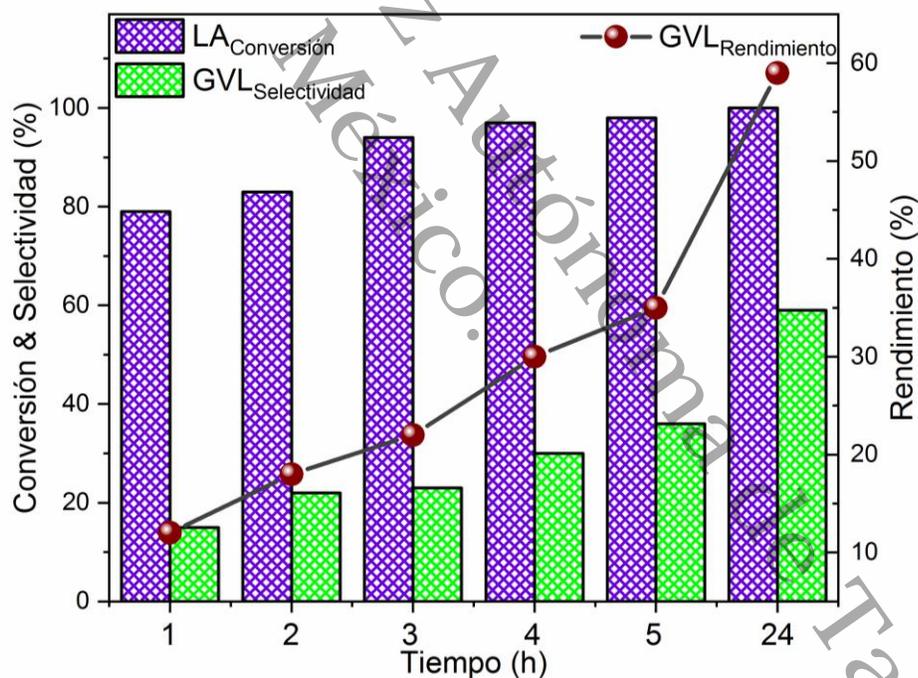


Figura 71. Cromatograma del soporte ATW1 A.

### 7.1.2 Evaluación catalítica del monometálico Ni/ATW1 A

Los resultados de la actividad catalítica del catalizador monometálico Ni/ATW1 A se muestran en la **Figura 72**. La conversión del ácido levulínico fue del 79% en 1 h de reacción y un rendimiento de GVL del 12%. En contraste el soporte ATW1 A se presentó una conversión del 79% en 1 h de reacción con un rendimiento de GVL (6%) inferior al del catalizador Ni/ATW1 A. Con base en los resultados de FTIR de piridina, el catalizador monometálico Ni/ATW1 A a 175° C solo presento sitios Lewis; estos sitios son necesarios para la adsorción del ácido levulínico y llevar a cabo la esterificación <sup>[95]</sup>, como se explicó en la **Figura 70**. La conversión baja de GVL en las primeras horas de reacción puede se debe al bajo porcentaje de níquel metálico (9.2%), esta especie es necesaria para la hidrogenación del ácido levulínico.



**Figura 72.** Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW1 A

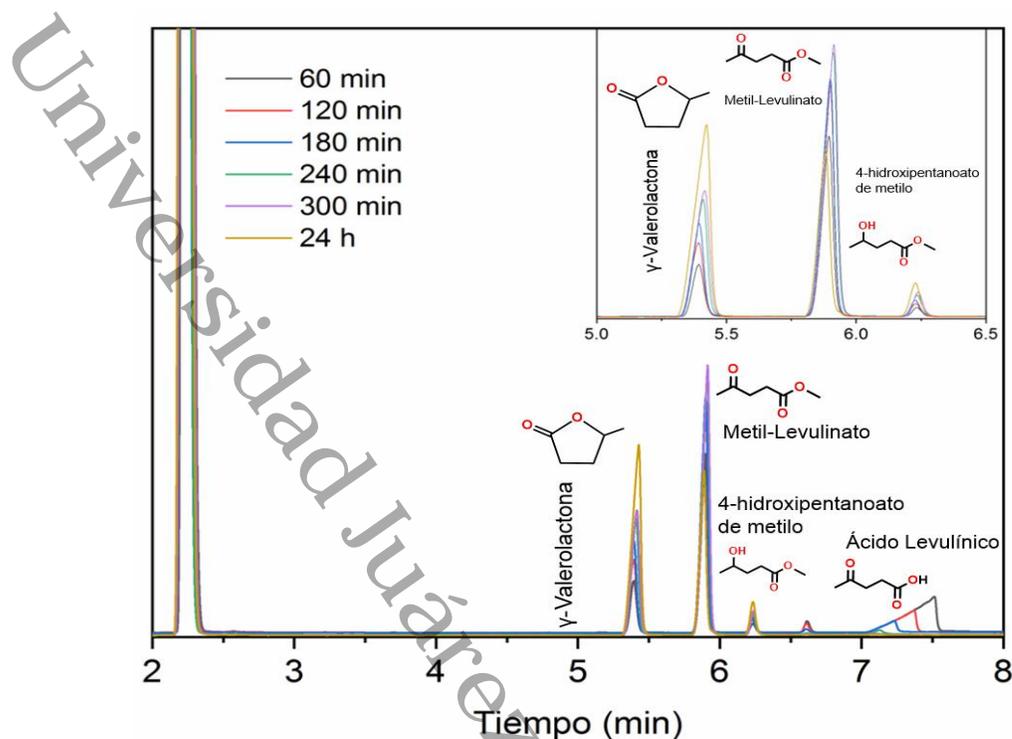
Las especies  $NiAl_2O_4$  no estequiométrica puede conducir a menor número de sitios activos de Ni metálico; la reducción de esta especie genera partículas pequeñas <sup>[105, 242]</sup> de 9.3 nm (MET), 8.3 nm (TPD- $H_2$ ) y 9.4 nm (DRX). De acuerdo con la literatura

[101, 107, 109, 115, 285], tamaños de partículas de níquel metálico menores o iguales a 10 nm favorecen la hidrogenación de los levulinatos de alquilo a GVL como resultado de la alta dispersión, teniendo una resistencia a la sinterización [106, 286]. El depósito de carbono en partículas pequeñas es menor debido a la fuerte interacción del metal-soporte; en partículas grandes se acelera el depósito de carbono [286], a consecuencia de la obstrucción de sitios activos necesarios para la adsorción de la molécula en sitios Lewis, así como de los grupos hidroxilos que facilitan el efecto spillover; la difusión de  $H_2$  sobre la superficie del soporte [226, 287]. La presencia de  $NiAl_2O_4$  en el catalizador Ni/ATW1 A expone una ventaja al nulo depósito de carbono [288], que se genera debido a la formación de  $\alpha$ -angelica lactona [284].

**Tabla 24.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW1 A

Tiempo (h)	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)
1	79	15	12
2	83	22	18
3	94	23	22
4	97	30	30
5	98	36	35
24	100	59	59

En la **Tabla 24**, se observa como el rendimiento de GVL aumenta en cada hora, hasta un máximo del 35% en 5 h. A razón de esto, la reacción se dejó 24 h, obteniendo 59%; la hidrogenación levulinato de metilo es lenta debido a la baja cantidad de sitios metálicos. Por lo tanto, el tiempo óptimo fue de 24 h por debido a la competencia entre los sitios ácidos de Lewis y el bajo porcentaje de sitios metálicos.



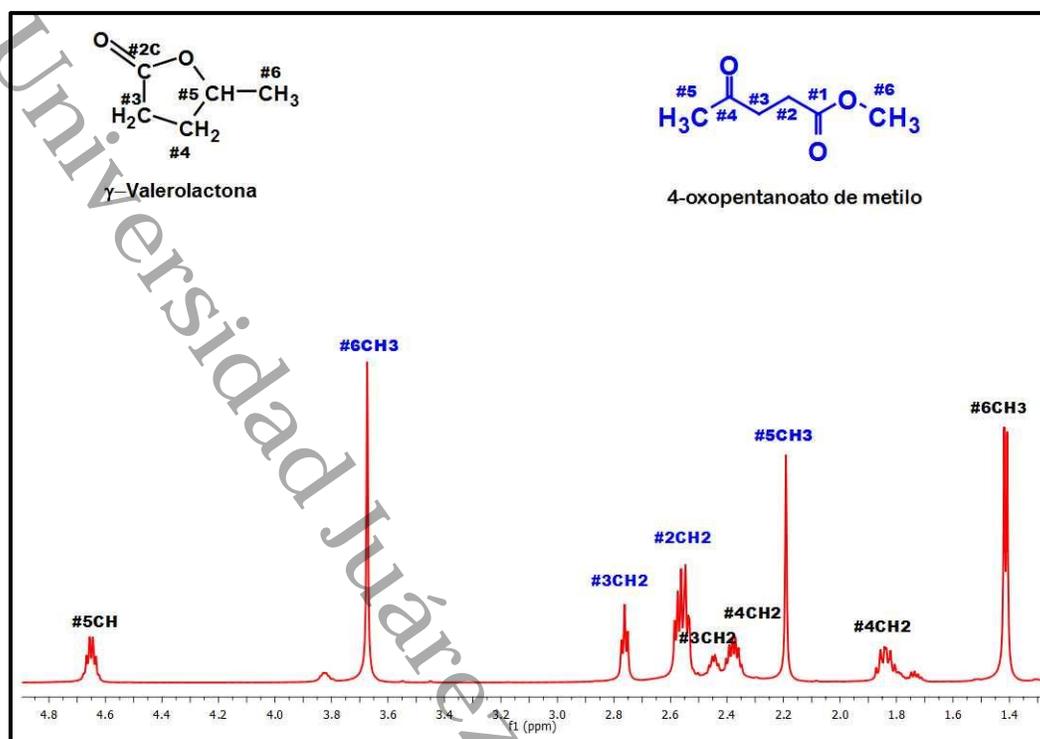
**Figura 73.** Cromatograma del catalizador Ni/ATW1 A a 24 h de reacción.

No se identificaron especies químicas a 24 h de reacción en el catalizador Ni/ATW1 A, véase los cromatogramas de la **Figura 73**. La selectividad a GVL aumenta de 36% en 4 h hasta 59% en 24h, lo que indica que la tasa de hidrogenación es baja comparado con la tasa de esterificación. La formación GVL puede formarse cuando se propician de manera simultánea los procesos de hidrogenación y desalcoholización, los sitios ácidos Lewis deshidratan el LA y como consecuencia disminuye la actividad de hidrogenación en las primeras horas de reacción [66]. El pico en 5.9 min y 6.2 min de acuerdo a lo discutido en los RMN de  $H^1$  del soporte, la formación de levulinato de metilo se debe al metanol utilizado como medio de reacción, favoreciendo la reacción de esterificación e hidrogenación de ácido levulínico para formar 4-hidroxipentanoato de metilo en los primeras horas [289]. Los cromatogramas obtenidos son similares y concuerda con lo reportado por Gundekari *et al.* [290], confirmando de esta manera la ruta de reacción. Después de 24 h de reacción no se observó señales a  $\alpha$ -angelica lactona, la formación de este compuesto se asocia con la relación de sitios Lewis/Brönsted y solo ocurre en estado gaseoso, de modo que se requiere una temperatura superior a 250 °C [272].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

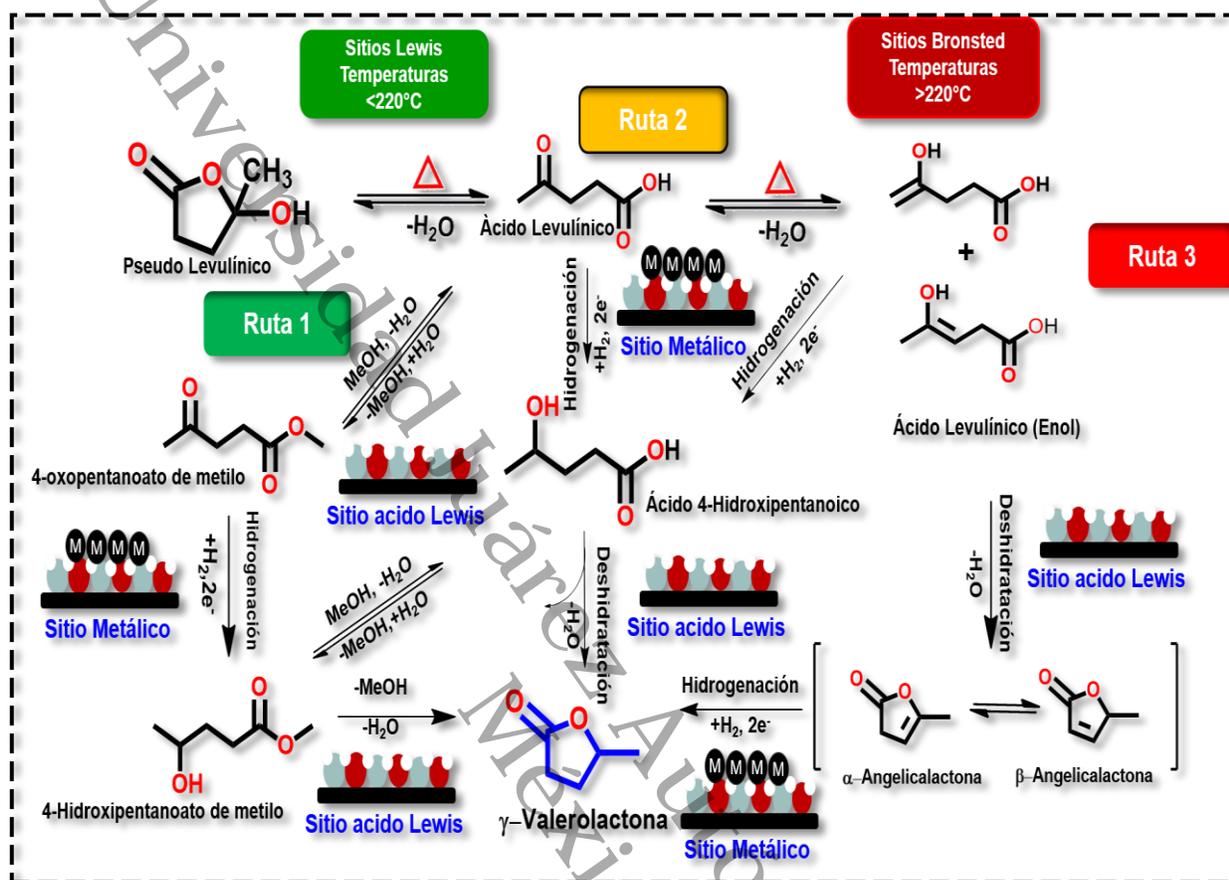
### 7.1.2.1 Elucidación por RMN de $H^1$ del crudo de reacción de monometálico Ni/ATW1 A

Se evaporó el solvente (MeOH) del crudo final de reacción (24 h) del catalizador Ni/ATW1 A para analizarlo por RMN  $H^1$ , las muestras fueron tratadas con  $d$ -Cloroformo; los resultados se muestran en la **Figura 74**. Se pudo identificar los subproductos de reacción de la conversión del Ácido Levulínico a  $\gamma$ -Valerolactona, no se observaron señales de los protones disponibles al Ácido Levulínico concluyendo que la conversión fue del 100%. Para este catalizador monometálico de níquel Ni/ATW1 A se elucidaron señales del levulínato de metilo por la presencia de los tripletes característicos generados por los  $CH_2$  vecinales con sus desplazamientos para cada protón ( $\#2CH_2$ ,  $\delta = 2.55$  ppm y  $\#3CH_2$ ,  $\delta = 2.78$  ppm), se observan singulete para los metilos ( $\#5CH_3$ ,  $\delta = 2.19$  ppm) y ( $\#6CH_3$ ,  $\delta = 3.70$  ppm). En el caso de la  $\gamma$ -Valerolactona se generan la multiplicidad de los protones vecinos para ( $\#4CH_2$   $\delta = 1.88$  ppm y  $2.38$  ppm) y ( $\#3CH_2$   $\delta = 2.45$  ppm), la multiplicidad de (CH,  $\delta = 4.66$  ppm) y por último el doblete (CH<sub>3</sub>,  $\delta = 1.41$  ppm) generado a partir de su vecino CH siguiendo la regla N+1. Confirmando estas señales con la literatura [291]. Para este catalizador Ni/ATW1 se obtuvo un 60% de rendimiento de  $\gamma$ -Valerolactona teniendo señales más intensas de este producto deseado. Las señales intensas para el levulínato de metilo en estos espectros RMN  $H^1$  corresponde al porcentaje sobrante, ya que, en los cromatogramas de la **Figura 73**, el pico en 5.9 min con una mayor intensidad corresponde a este subproducto. Esto debido a que el porcentaje de níquel metálico presente en el catalizador es menor en comparación con los otros catalizadores, la presencia de sitios metálicos activos en la superficie del catalizador es de suma importancia para lograr la hidrogenación de este éster formado por los otros sitios ácidos-base del catalizador.



**Figura 74** Espectro RMN  $H^1$  ( $CDCl_3$ ) del catalizador Ni/ATW1 A en la conversión Ácido Levulínico a Valerolactona en 24 horas de reacción.

La influencia de Ni en el soporte se puede observar claramente de acuerdo al crudo de reacción del soporte ATW1 A, analizado por RMN de  $H^1$  donde solo se logró identificar levulinato de metilo y ácido 4-hidroxipentanoico como subproducto, no se encontró angelica lactona. En la **Figura 75** se muestran las diferentes rutas de reacción. El bajo rendimiento de  $\gamma$ -Valerolactona se debe a la competencia de sitios; sitios Lewis generados por el soporte y por especies de  $Ni^{2+}$ , en forma de NiO,  $Ni(OH)_2$  y  $NiAl_2O_4$  promoviendo en primer lugar la esterificación, formando Metil-Levulinato, posteriormente hidrogenándose por sitios metálicos. De acuerdo con los resultados obtenidos por RMN  $H^1$ , se hidrogena el ácido levulínico para formar ácido 4-hidroxipentanoico, el bajo porcentaje de sitios metálicos y la carga de níquel de 10% p/p el rendimiento es solo de 35% en 5 h (**Tabla 24**). El rendimiento en las primeras horas de reacción de  $\gamma$ -Valerolactona es consecuencia de la hidrogenación del ácido levulínico a ácido 4-hidroxipentanoico al ser una ruta más corta.



**Figura 75.** Rutas de formación de  $\gamma$ -Valerolactona a partir de ácido levulínico [13, 19, 20, 55, 66, 86, 91, 123].

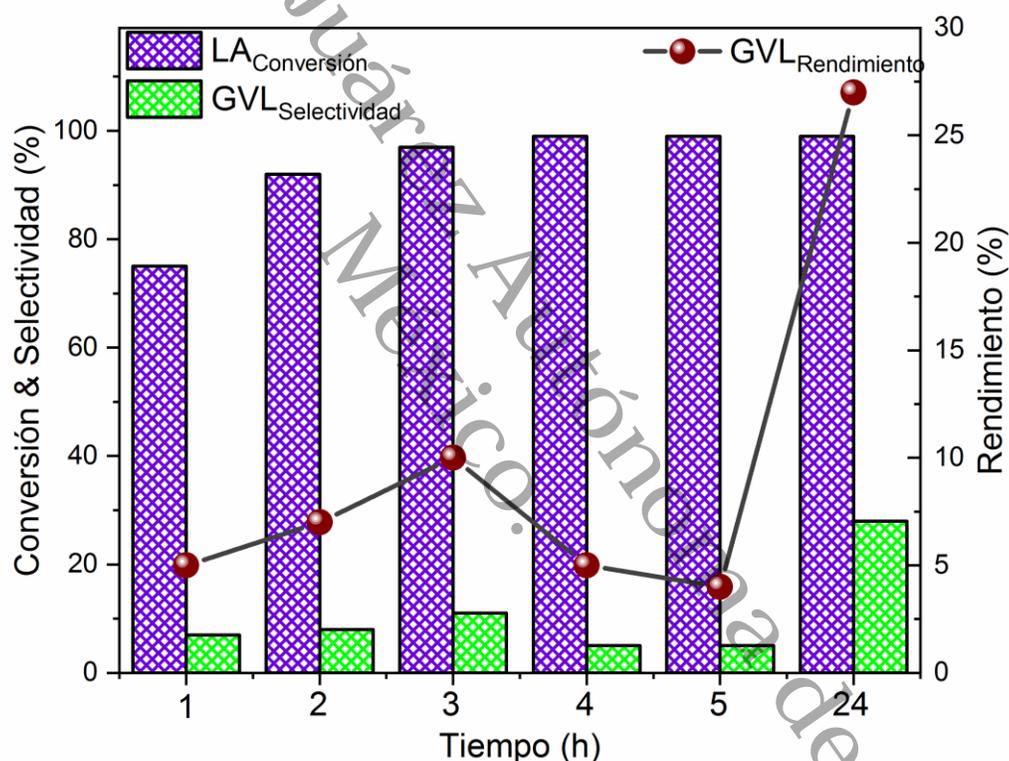
Los resultados después de 24 h de reacción mostraron un aumento en el rendimiento y selectividad de  $\gamma$ -Valerolactona; los resultados RMN H1 del soporte y del catalizador monometálico indican las rutas de reacción 1 y 2 ver **Figura 75**; debido a la existencia de sitios Lewis que aporta el catalizador Ni/ATW1 A y debido a que el medio de reacción es metanol, se esterifica el ácido levulínico a metillevulínato, al mismo tiempo debido a los sitios metálicos se hidrogena el ácido levulínico a ácido 4-hidroxipentanoico posteriormente se obtiene  $\gamma$ -Valerolactona, sin embargo debido al medio de reacción en metanol y por la competencia de sitios Lewis necesario para la esterificación de ácido levulínico y la conversión de 4-hidroxipentanoico a  $\gamma$ -Valerolactona es mínima. Por lo tanto, el rendimiento de  $\gamma$ -

Valerolactona es mínimo en las primeras horas de reacción. Esto se confirma con los cromatogramas, el pico en 5.4 min tiene la mayor intensidad, lo que sugiere que el metil-levulinato se encuentra en mayor concentración respecto al pico en 6.2 min que corresponde 4-hidroxipentanoato de metilo que se forma por la hidrogenación del metil levulinato y por la esterificación del ácido 4-hidroxipentanoico <sup>[289]</sup>. Por lo que una vez alcanzado el 100% de conversión del ácido levulínico, no hay competencia de sitios metálicos por la hidrogenación del ácido levulínico; la hidrogenación de metil levulinato es más selectiva para formar 4-hidroxipentanoato de metilo para posteriormente dar paso a la deshidratación por sitios Lewis y finalmente la desalcoholización intramolecular formando la  $\gamma$ -Valerolactona.

El uso de metanol como medio de reacción para que se lleve a cabo la esterificación presenta una ventaja <sup>[291]</sup>, se considera que la formación de esteres levulinato conlleva a una ruta más eficiente para la producción de GVL en condiciones más suaves, característica que otros solventes no aportan, tales como: Tetrahidrofurano, Dimetilsulfóxido, Dioxano (no se recomiendan para su uso como disolventes verdes debido a su alta toxicidad). El uso de alcoholes hace que sea una reacción de bajo costo, mitiga la lixiviación y la reacción se vuelve más selectiva a metil levulinato.

### 7.1.3 Evaluación catalítica del monometálico Ni/ATW3 A

Los resultados de la evaluación catalítica del catalizador monometálico Ni/ATW3 A, con un contenido de  $WO_3$  del 3% se muestra en la **Figura 76**. El catalizador obtuvo una conversión del 75% de ácido levulínico en 1 h. Los resultados muestran que a 2 h el catalizador Ni/ATW3 A presento una conversión del 92% a diferencia del catalizador Ni/ATW1 A con una conversión 83% en el mismo periodo de tiempo. Sin embargo, el rendimiento y selectividad de  $\gamma$ -Valerolactona del catalizador Ni/ATW3 A es bajo respecto al catalizador Ni/ATW1 A.



**Figura 76.** Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW3 A

De acuerdo con los resultados del catalizador Ni/ATW3 A, la conversión del ácido levulínico es alta en las primeras horas de reacción, produciendo la esterificación a metil levulinato por los sitios Lewis presente. Debido a la ausencia de sitios Brönsted no se formó la  $\alpha$ -angelica lactona. Kumar *et al.* [96] menciona que el sistema Ni/TiO<sub>2</sub> a una carga de 1.5% de  $WO_3$  se genera angelica lactona, esto no coincide con los

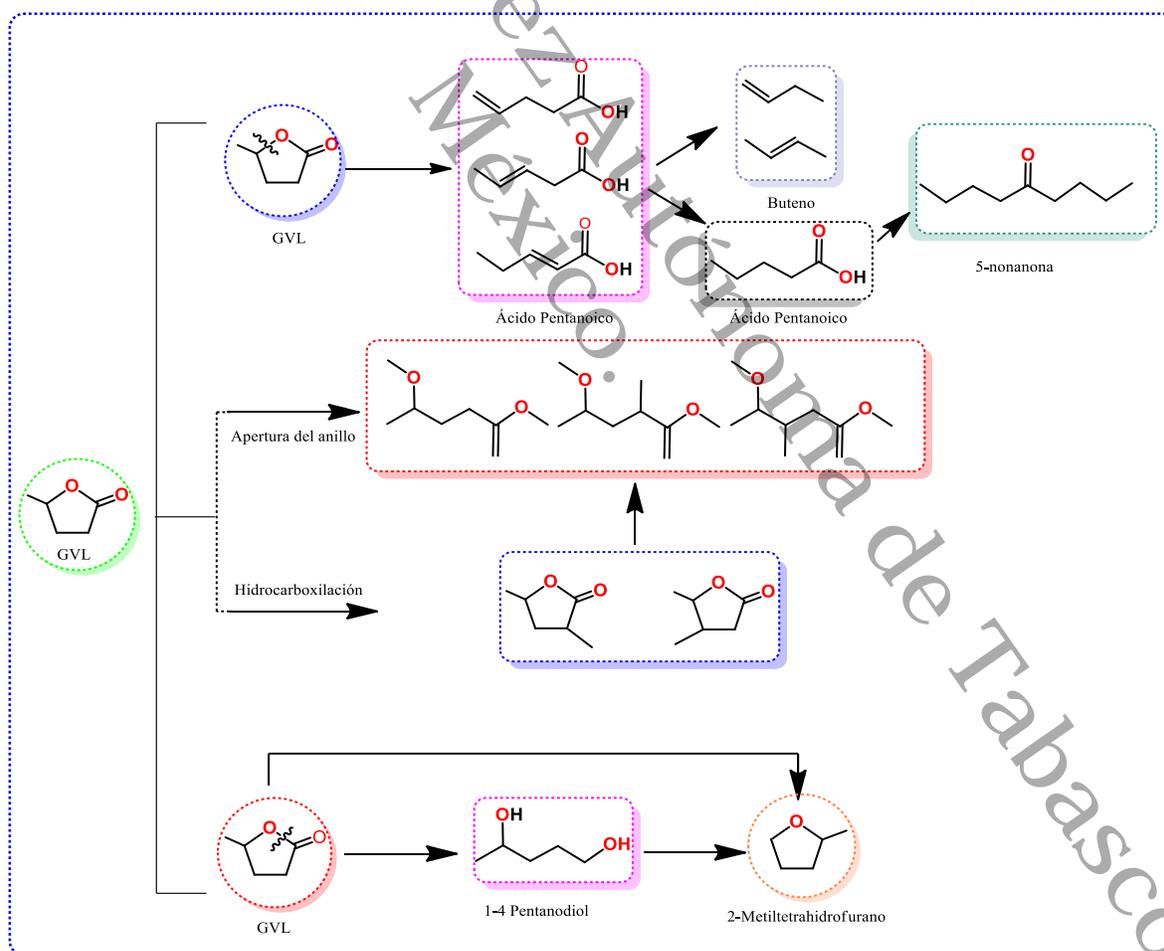
resultados obtenidos. La ausencia de la  $\alpha$ -angelica lactona es un indicativo sobre la ruta de reacción, por lo tanto, esta es igual al catalizador Ni/ATW1 A. Los resultados de los XPS de los monometálicos mostraron que aumentando la cantidad de  $WO_3$  en medio ácido se generan menos sitios metálicos impactando directamente en el rendimiento y selectividad de GVL. Las especies  $Ni(OH)_2$  presentes, el decremento en las especies de  $NiAl_2O_4$  y el aumento de  $WO_3$ , de la Ni/ATW3 A, repercutieron directamente en una menor dispersión y un aumento en el tamaño de cristal metálico 10.46 nm (DRX).

El bajo rendimiento se debe a la pérdida de sitios activos por el aumento del tamaño de partícula metálica, los resultados sugieren que con el aumento del porcentaje de  $WO_3$  en el soporte el tamaño de partícula aumenta. Los resultados TPR muestran que al aumentar la carga de  $WO_3$  la interacción metal-soporte es más fuerte ocasionando que las especies de Ni reduzcan a temperaturas más altas. Los sitios Lewis aumentan de acuerdo con los resultados FTIR de piridina, por esta razón puede ocurrir una reacción reversible de GVL a ácido 4-hidroxipentanoico bajando los rendimientos de GVL a las 4 h de reacción; a causa de las trazas de agua generada por la deshidratación y desalcolización de 4 hidroxipentanoico de metilo [292].

**Tabla 25.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW3 A

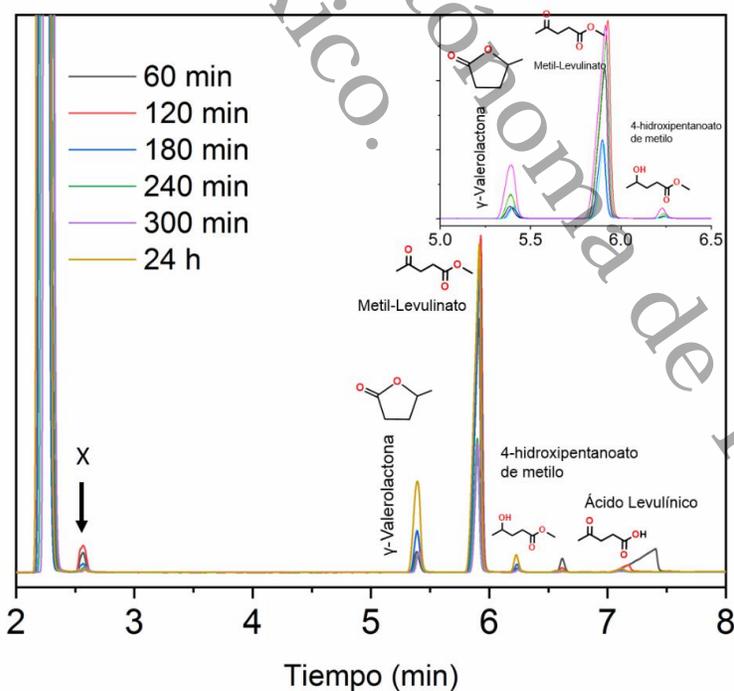
Tiempo (h)	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)
1	75	7	5
2	92	11	10
3	97	11	10
4	99	5	5
5	99	5	5
24	100	28	27

Sin embargo, Mallesham *et al.* [86] menciona que el decremento en el rendimiento de GVL se debe por la apertura del anillo GVL generando productos como ácido pentanoico, 1-pentanol, 1-4 pentanadiol y metil-tetrahidrofurano, estos productos generan depósito de carbono en la superficie del catalizador. El decremento del rendimiento de GVL a 3 h de reacción, podría deberse al aumento de los sitios ácidos Lewis del catalizador Ni/ATW3 A, principalmente por las especies W=O que se encuentran en la superficie, observadas tanto por los espectros Raman y FT-IR, pudiendo generar la apertura del anillo de GVL [96]. Por otro lado una baja carga de metal favorece la formación de ácido pentanoico, mientras que una alta carga de metal provoca la formación de 2-metilhidrofurano y otros productos sobre hidrogenados [293], una baja carga y un aumento de los sitios Lewis equilibradas generarían la apertura del anillo de GVL [117, 294] **Figura 77.**



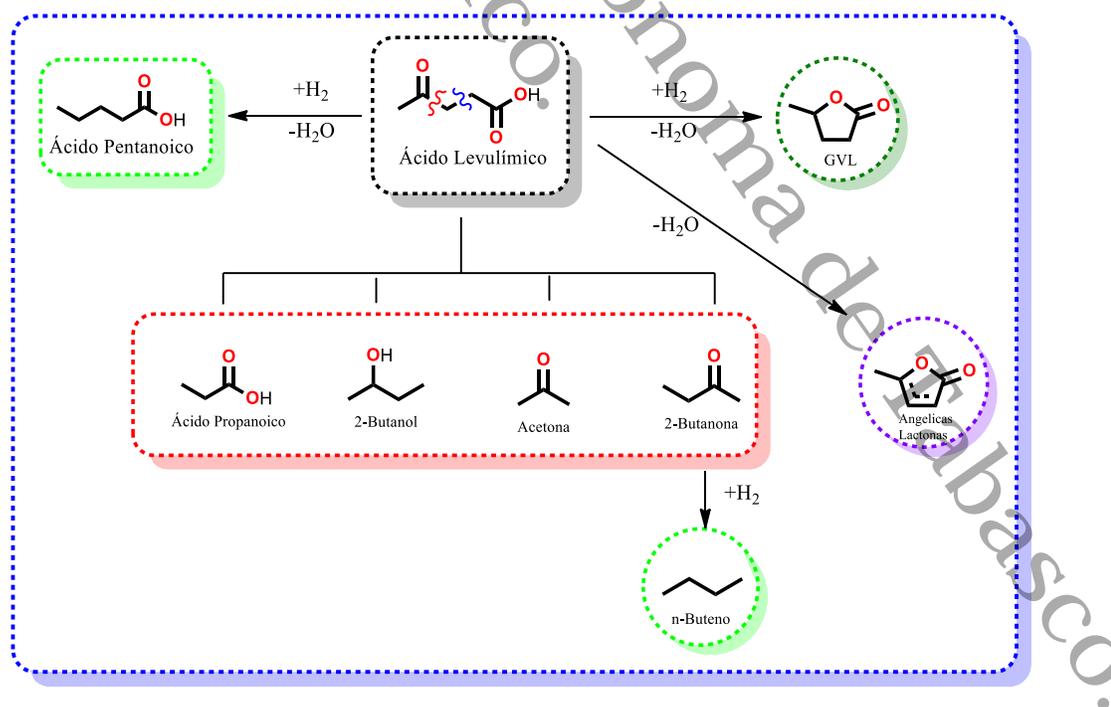
**Figura 77.** Productos generados por la apertura de GVL [13, 295]

Mafokoane *et al.* [102] menciona que cuando la carga de  $WO_3$  es del 1% hay una mejor selectividad a GVL y menores selectividades a otros derivados. Sin embargo, con el aumento del 8% y 10% de  $WO_3$  p/p en el catalizador  $CuO/Al_2O_3-WO_3$  la selectividad de GVL disminuye, aumentando la selectividad de productos como 2-Metiltetrahidrofurano, 1,4 pentanodiol, ácido pentanoico y productos gaseosos. Estos productos se generan por la apertura del anillo de GVL debido al aumento de acidez superficial principalmente por especies de  $W=O$ . Dependiendo de cómo se lleve a cabo la apertura del anillo de GVL será el tipo de producto formado. Cuando se rompe el enlace  $C=O$  entre GVL y metilo, el producto es principalmente ácido pentanoico o ácido pentanoico. Cuando se rompe el enlace  $C=O$  del enlace de lactona GVL, el producto es principalmente 1,4-pentanodiol, generando 2-Metiltetrahidrofurano mediante ciclación y deshidratación. Una de las aplicaciones del 1,4 pentanodiol es en la preparación de biopolíester de alto rendimiento, y el 2-metiltetrahidrofurano se puede utilizar como un excelente aditivo y disolvente de combustible, ambos importantes intermedios productos químicos de alto valor agregado.



**Figura 78.** Cromatograma del catalizador Ni/ATW3 A a 24 h de reacción.

En la **Figura 78** se puede observar el cromatograma del catalizador Ni/ATW3 A, el pico en 2.6 min podría deberse a la generación de subproductos debido a la descarboxilación del ácido levulínico ya que el pico en 5.9 del levulinato de metilo no disminuye, se ha reportado que  $WO_3/Al_2O_3$  en presencia de metanol producen exclusivamente  $CH_3OCH_3$  por la fuerza acida de la superficie <sup>[296]</sup> compitiendo con sitios activos. Por lo tanto, con el aumento de los sitios Lewis de  $207 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$  del catalizador Ni/ATW1 A a  $428 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$  del catalizador Ni/ATW3 A podría abrir el anillo de GVL generando subproductos lo que explicaría el bajo rendimiento de GVL <sup>[297]</sup> y la deshidratación de  $CH_3OH$  a  $CH_3OCH_3$  <sup>[296]</sup>. De acuerdo a Pham *et al.* <sup>[298]</sup> el sistema Ru/ $TiO_2$  contiene especies  $Ti^{3+}$  cuya presencia en la superficie se facilita por el Ru. Las especies  $Ti^{3+}$  con coordinación insaturada cuya presencia es generada por la transferencia de electrones a  $WO_3$  y por el efecto spillover generado por el Ni. Se han demostrado que los grupos cetona se unen preferentemente a estos sitios de Ti coordinadamente insaturados a través del átomo de oxígeno del carbonilo por lo que podría estar ocurriendo una cetonización del ácido levulínico por el aumento de los sitios ácidos de Lewis, el aumento en el pico en 2.60 min podría deberse a la descarboxilación del ácido levulínico.

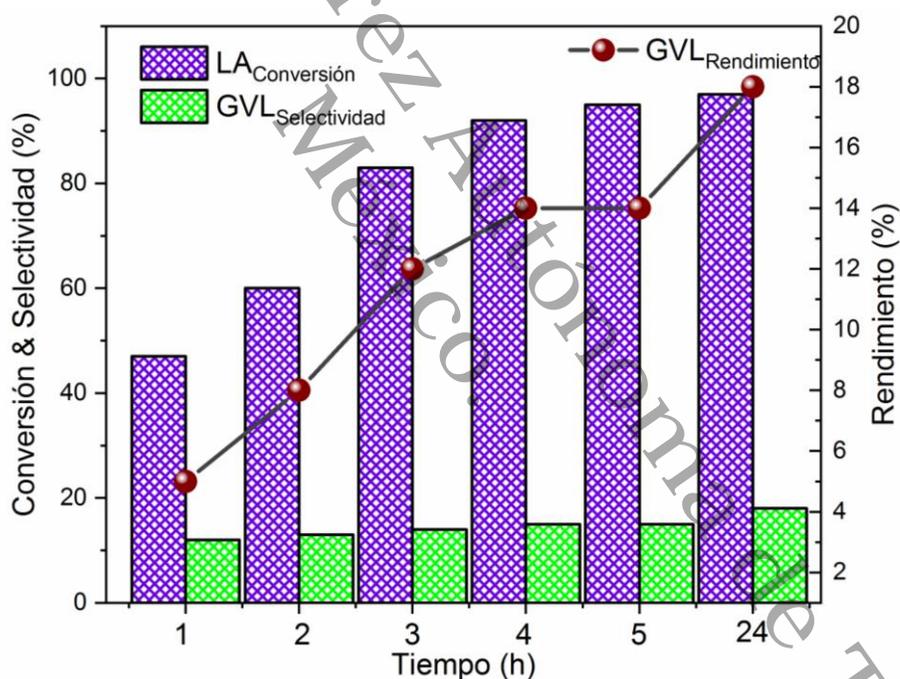


**Figura 79.** Productos de la hidrogenación del ácido levulínico a GVL.

Debido a que no se observa una disminución los picos del levulinato de metilo, es un indicio de que la conversión del ácido levulínico sea completa y selectiva; al generarse la descarboxilación del ácido levulínico que llevarse a cabo la esterificación. En la **Figura 79** se muestran los posibles subproductos generados por la descarboxilación del ácido levulínico: ácido propanoico, 2-butanol, acetona o 2-butanona. La conversión a estos subproductos genera depósito de carbono en la superficie del catalizador, lo que podría obstruir sitios activos generando un rendimiento del 27% de GVL en 24 h de reacción. Por otro lado, el bajo contenido de GVL podría deberse a la descarboxilación del ácido levulínico, afectando la selectividad al metil levulinato, el aumento de los sitios Lewis y el bajo porcentaje de Ni metálico (8%) del catalizador Ni/ATW3 A, afectaría la selectividad de GVL como se observa en la **Figura 73**, los sitios metálicos son necesarios para que se pueda llevar cabo la disociación homolítica de los enlaces H-H del H<sub>2</sub> y especies Metal-H para la hidrogenación del enlace C=O [299] por lo que sinergia de los sitios Lewis y sitios metálicos requerida para la conversión de ácido levulínico a GVL, no sería tan efectiva debido al aumento de WO<sub>3</sub>.

### 7.1.4 Evaluación catalítica del monometálico Ni/ATW5 A

A continuación se muestran los resultados de la evaluación catalítica del catalizador monometálico Ni/ATW5 A. En **Figura 80** se muestra una conversión del 47% de ácido levulínico en 1 h de reacción, una conversión menor en comparación con los catalizadores Ni/ATW1 A y Ni/ATW3 B con 79% y 75% respectivamente. Los resultados indican una conversión lenta. Los catalizadores Ni/ATW1 A y Ni/ATW3 A tuvieron una conversión mayor del 90% en 2 h, sin embargo, la conversión del catalizador Ni/ATW5 A fue 60% en 2 h de reacción. La **Tabla 26** presenta el rendimiento y selectividad de  $\gamma$ -Valerolactona, el catalizador Ni/ATW1 A mostro rendimientos bajos en las primeras horas de reacción comparación al igual que el catalizador Ni/ATW3 A.



**Figura 80.** Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW5 A

El rendimiento de GVL no mostro un decremento a 3 horas de reacción, como el catalizador Ni/ATW3 A. El catalizador Ni/ATW1 A presenta una cantidad de sitios ácidos de Lewis de  $286.8 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$ , menos que el catalizador Ni/ATW3 A con un total de  $458.9 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$ . El pico en 6.4 min muestra que la ruta de reacción es similar a los catalizador anteriores. Kumar *et al.* [96] menciona que modificando el catalizador Ni/TiO<sub>2</sub> con 1.5% de WO<sub>3</sub> aumentan los sitios Brönsted responsable de

la formación de ácidos valeros a través de la apertura del anillo de GVL. Wang *et al.* [300] menciona la apertura del anillo de GVL es debido a una cantidad moderada de sitios Lewis, ocasionando un decremento en el rendimiento de GVL. El aumento de  $WO_3$  en 5% en el catalizador Ni/ATW5 A, estudiado en esta sección, no se identificó  $\alpha$ -angelica lactona como producto de reacción, el material no presenta sitios Brönsted. Estos resultados sugieren que la reacción se lleva por la ruta 2 por medio a la esterificación del ácido levulínico, seguido de su hidrogenación/esterificación y finalmente la desalcoholización intermolecular para formar la GVL<sup>[13]</sup>.

Los resultados del rendimiento de GVL a 24 h de reacción fue del 18%, debido al aumento del tamaño de partícula del catalizador Ni/ATW5 A de 11.9 nm (MET), afectando la selectividad de GVL por la obstrucción de sitios activos. En contraste con el catalizador Ni/ATW1 A donde con un tamaño de partícula de 9.2 nm el rendimiento fue de 79%. Este resultado muestra la influencia del tamaño de partícula para la selectividad de GVL en tiempos prolongados esto reportado en la literatura [101, 107, 109, 115, 285].

**Tabla 26.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW5 A.

Tiempo (h)	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)
1	47	12	5
2	60	13	8
3	83	14	12
4	92	15	14
5	95	15	14
24	97	18	18

Sin embargo, el porcentaje de Ni metálico es un factor influyente para que se lleve a cabo la hidrogenación, de acuerdo a los espectros Ni2p el catalizador Ni/ATW5 A contiene 7.2% de Ni en estado metálico, lo demás se encuentra como  $NiAl_2O_4$ ,  $Ni(OH)_2$ , es posible que las especies  $Ni(OH)_2$  se reduzcan in situ por la presión de

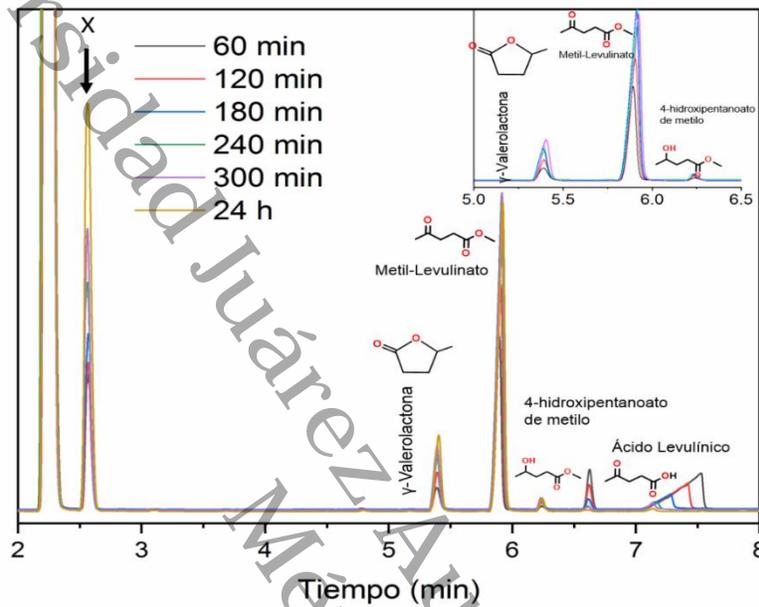
H<sub>2</sub>; las especies NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de acuerdo a los perfiles TPR se reducen a temperaturas mayores de 500 °C.

En la **Figura 81** se muestran los cromatogramas en diferente tiempos, el pico en 2.6 min es más intenso que en el catalizador Ni/ATW3 A. Estos resultados sugieren que hay una mayor descarboxilación del ácido levulínico y/o metilo levulinato, que pudiera estar ocasionando menor rendimiento de GVL por la generación de subproductos como acetona, 2-butanol, 2-butano o ácido pentanoico [297, 301]. El rendimiento de 18% de GVL en 24 h, podría deberse al depósito de carbono generados por los subproductos. Se observa que a 24 h el pico en 6.2 min del 4 hidroxipentanoico de metilo, indicando que la ruta de reacción es igual que el catalizador Ni/ATW1 A. El aumento de WO<sub>3</sub> disminuye la selectividad de GVL y aumenta el pico en 2.6 min.

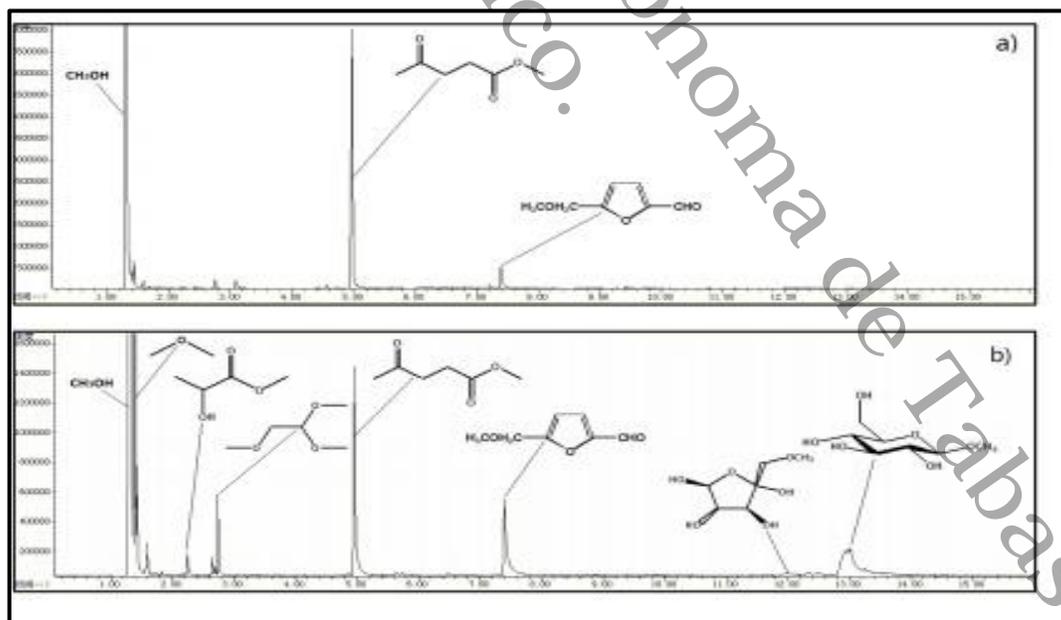
Hay una tendencia en el selectividad de GVL, cuando el pico en 2.6 min aumenta, la selectividad de GVL disminuye. Resultados similares se encontraron con el catalizador Ni/ATW3 A, el pico en 2.6 min fue menos intenso obteniendo un 27% de rendimiento, 9% más que el catalizador Ni/ATW5 A; para el catalizador Ni/ATW1 A no se observó un pico en 2.6 min y el rendimiento de GVL fue el mayor de 59%. Sin embargo la cantidad de sitios ácidos de Lewis del catalizador Ni/ATW5 A es mucho menor que el catalizador Ni/ATW3 A y mayor que el catalizador Ni/ATW1 A, esto indica que en el sistema Ni/ATW1 A, Ni/ATW3 A y Ni/ATW5, los sitios Lewis no son los únicos responsable de la descarboxilación y/o descomposición del ácido levulínico y/o metil levulinato tal menciona Sun *et al.* [297]; el aumento en las especies Ti<sup>3+</sup> sería otro factor que influye sobre la descarboxilación. Los espectros Ti2p del catalizador Ni/ATW5 A presenta un pico intenso en 457.4 eV que corresponde a Ti<sup>3+</sup>, el aumento de estas especies, promueve un aumento en 67 eV de Ni<sup>3+</sup> coordinados en sitios octaédricos preferentemente en NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; aumentando las especies Ni(OH)<sub>2</sub>, este cambio en la estructura del material podría generar un mayor aumento en la absorción de ácido levulínico en especies insaturadas de Ti<sup>3+</sup>/Ni<sup>3+</sup> por lo que la descarboxilación podría generarse por la interacción del ácido

levulínico de estos sitios, llevándose a cabo su descarboxilación dato que concuerda con a Pham *et al.* [298].

El pico en 2.4 min podría deberse a la acetona o un éter [302, 303] presenta un cromatograma similar como se observa en la **Figura 82 y Figura 83**.



**Figura 81.** Cromatograma del catalizador Ni/ATW5 A a 24 h de reacción.



**Figura 82.** Cromatograma de descarboxilación de Ácido levulínico [303]

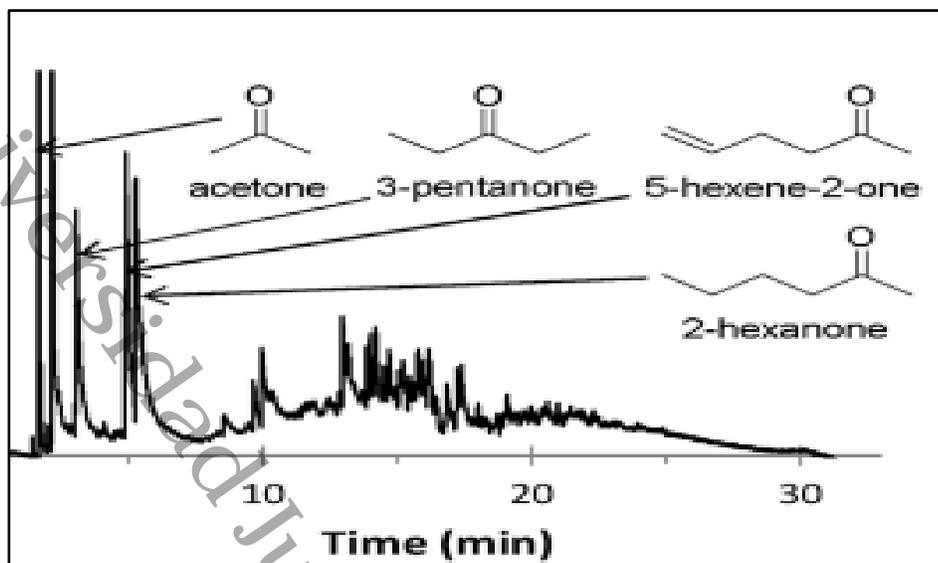


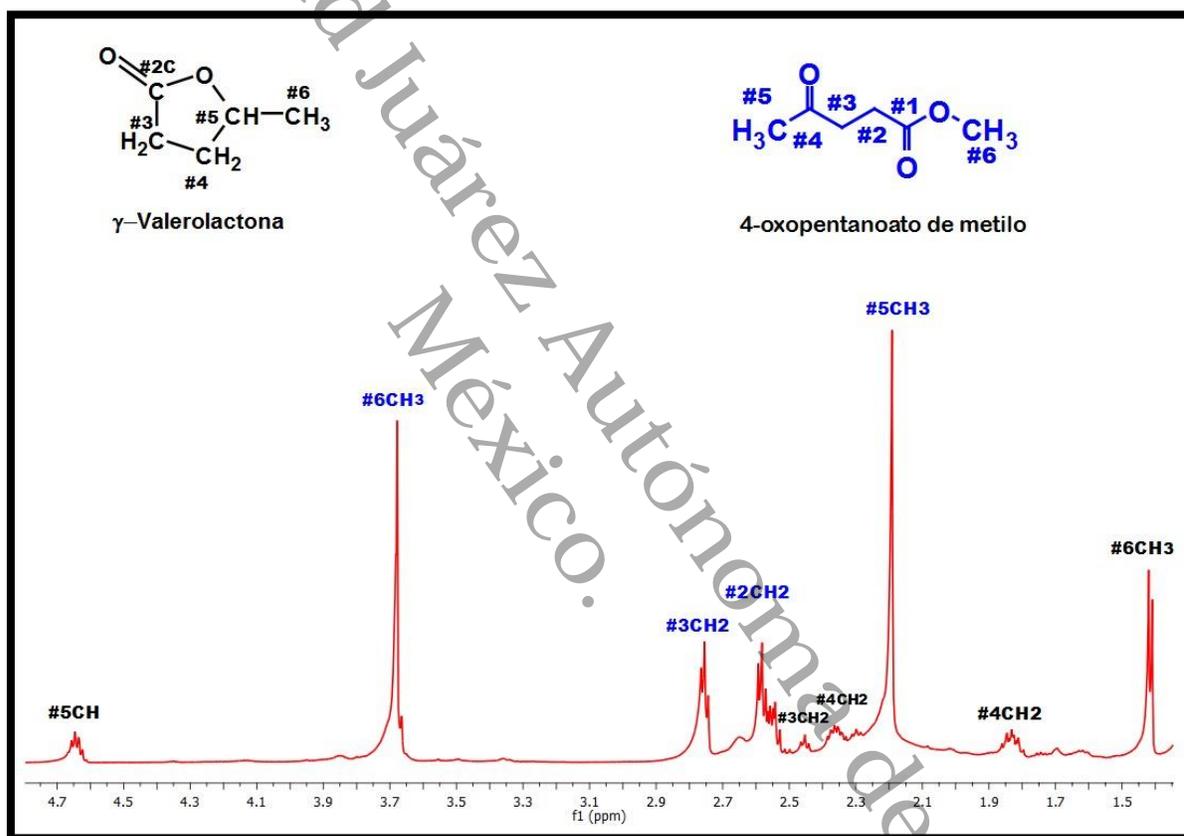
Figura 83. Cromatograma de la descarboxilación de ácido levulínico y GVL [302].

#### 7.1.4.1 Elucidación por RMN de $H^1$ del crudo de reacción del monometálico Ni/ATW5 A

Para el análisis de RMN, se evaporó el solvente (MeOH) del crudo final de reacción (24 horas) del catalizador Ni/ATW5 A para analizarlo por RMN  $H^1$ . En la **Figura 84** se encuentran los espectros RMN  $H^1$ , se puede apreciar los subproductos de reacción de la conversión del Ácido Levulínico a  $\gamma$ -Valerolactona. No se identificaron señales de los protones disponibles al Ácido Levulínico, concluyendo que la conversión fue del 100%. Para este catalizador monometálico, se elucidaron señales del metil levulinato, se identificaron los tripletes característicos generados por los  $CH_2$  vecinales con sus desplazamientos para cada protón ( $\#2CH_2$ ,  $\delta = 2.55$  ppm y  $\#3CH_2$ ,  $\delta = 2.78$  ppm), se observan singulete para los metilos ( $\#5CH_3$ ,  $\delta = 2.19$  ppm) y ( $\#6CH_3$ ,  $\delta = 3.70$  ppm). El otro producto identificado es la GVL, genera la multiplicidad de los protones vecinos para ( $\#4CH_2$   $\delta = 1.88$  ppm y  $2.38$  ppm) y ( $\#3CH_2$   $\delta = 2.45$  ppm), la multiplicidad de (CH,  $\delta = 4.66$  ppm) y por último el doblete (CH<sub>3</sub>,  $\delta = 1.41$  ppm) generado a partir de su vecino CH siguiendo la regla N+1. Estas señales se confirman por lo reportado en literatura, así como del uso de d-Cloroformo [291]. El rendimiento de GVL fue 18% teniendo señales menos intensas a diferencia del espectro RMN del catalizador Ni/ATW1 A donde el rendimiento fue del 59%. La señal de metil levulinato es más intensa respecto a la GVL debido a la baja selectividad.

El Cromatograma de la **Figura 81** muestra un pico en 5.9 min con una mayor intensidad corresponde al subproducto de metil levulinato, sin embargo el pico en 2.6 min podría deberse a la descarboxilación del ácido levulínico o metil levulinato produciendo una acetona apareciendo en ( $\#CH_3$   $\delta = 2.16$  ppm), debido a que es un crudo de reacción y no se separaron los productos, las señales de la acetona se traslapándose con las señales del singulete del metilo en ( $\#5CH_3$ ,  $\delta = 2.19$  ppm). De acuerdo con los resultados, esto está relacionado con el menor porcentaje de las especies de Ni metálico. Por otro lado el aumento de las especies  $Ti^{3+}$  contribuyen a la descomposición del ácido levulínico y la baja selectividad a GVL, a pesar de la alta conversión, por lo que se necesitan un mayor porcentaje sitios

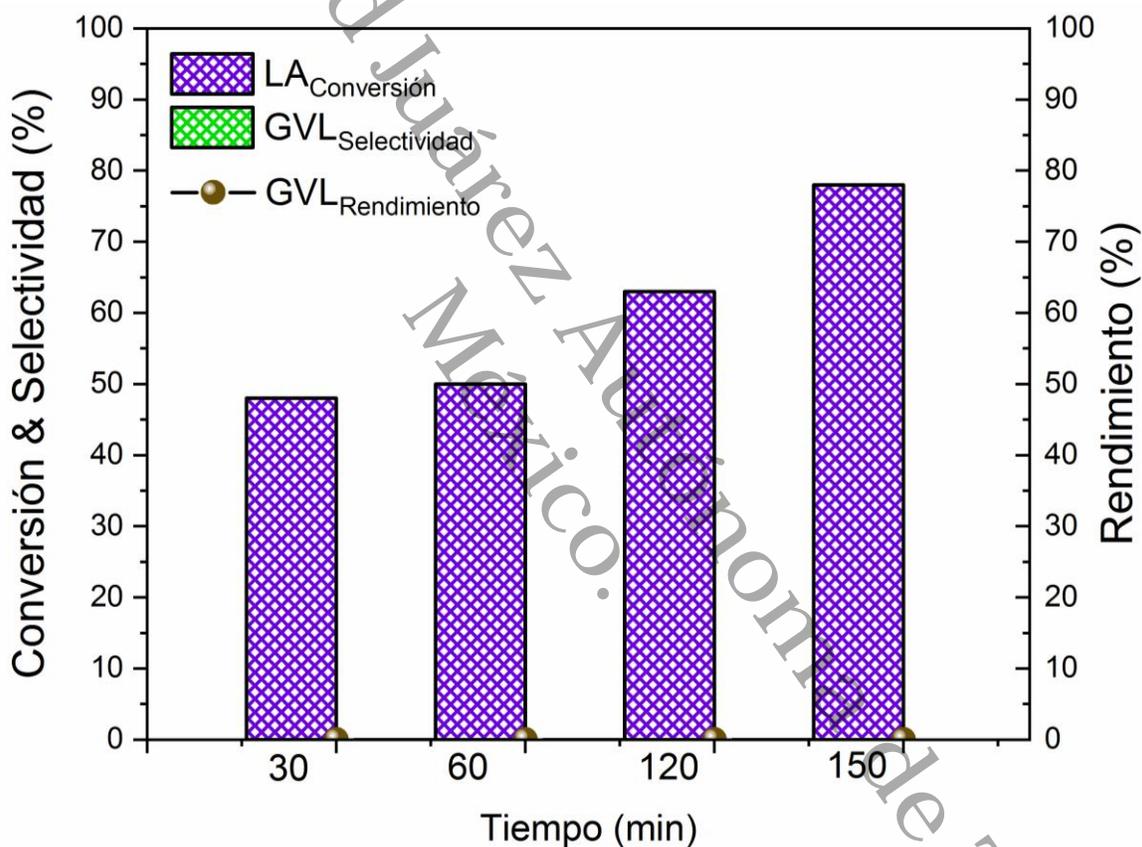
metálicos activos en la superficie del catalizador y sitios ácido de Lewis para lograr la adsorción e hidrogenación del ácido levulínico como ya se discutió anteriormente. Se ha mencionado que una baja carga de metal favorece la formación de ácido pentanoico, mientras que una alta carga de metal provoca la formación de 2-metilhidrofurano y otros productos hidrogenados [293], sin embargo no fue posible identificar algunos de estos compuestos porque sus señales caen cerca de las señales del Metil levulinato, GVL y metanol, traslapando las señales, dificultando identificación, debido a que es un crudo de reacción.



**Figura 84.** Espectro RMN  $H^1$  ( $CDCl_3$ ) del catalizador Ni/ATW5 A en la conversión Ácido Levulínico a Valerolactona en 24 horas de reacción.

#### 7.1.4.2 Evaluación catalítica del monometálico Ni/ATW5 A usando Argón.

A continuación se observa los resultados obtenidos del catalizador Ni/ATW5 A, utilizando presión de Ar. La conversión del ácido levulínico fue cerca del 50% en 30 min de reacción, para 3 h de reacción la conversión alcanzo 78% como se observa en la **Figura 85** y la **Tabla 27**. La conversión del ácido levulínico se comportó similar con presión de H<sub>2</sub>, llevándose a cabo la esterificación del LA a levulinato de metilo, aumentando el pico en 5.6 min a medida que aumenta la conversión.



**Figura 85.** Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW5 A usando Ar.

A pesar de la conversión de ácido levulínico, el rendimiento de GVL fue del 0%, no se observó el pico en 6.4 min del 4 hidroxipentanoico de metilo, ni la formación de  $\alpha$ -angelica lactona; solo se identificó, de acuerdo al cromatograma de la **Figura 86**, el pico en 5.9 min del metil levulinato confirmado por los RMN de H<sup>1</sup> del catalizador

Ni/ATW5 A. La conversión de ácido levulínico y su esterificación, es generada por los sitios ácidos Lewis, tal como indicaron los resultados en de la **sección 4.1.11** y **5.1.1** donde se evaluó el soporte. Lilga *et al.* [302] menciona que la descarboxilación de metil levulinato utilizando N<sub>2</sub>, genera acetona. Por otro lado, Obregón *et al.* [304] reporta que en presencia de N<sub>2</sub> y dioxano como solvente obtiene rendimientos muy bajos GVL, la degradación del solvente proporciono el H<sub>2</sub> requerido. Sin embargo, el sistema con Ar no se observó rendimiento de GVL, debido a que metanol no es donante de hidrógeno como los alcoholes de cadena larga; la transferencia de hidrógeno en etanol <1-propanol≈1-butanol <2-propanol <2-butanol≈2-pentanol [305].

En el cromatograma de las primeras horas de reacción, el pico en 2.6 min en es similar al cromatograma utilizando H<sub>2</sub> a 24 h, véase **Figura 86**. De acuerdo con la RMN, el producto formado podría ser: 2-Butanol, acetona o 2-Buntanona. Las señales en (#CH<sub>3</sub>  $\delta$ = 2.16 ppm) y (#CH<sub>3</sub>  $\delta$ = 2.11 ppm, #CH<sub>3</sub>  $\delta$ = 1.07 y #CH<sub>2</sub>  $\delta$ = 2.48) son característicos de la acetona y 2-butanona, sin embargo esta es un señal muy débil. En presencia de un gas inerte (Ar), se promueve la generación de estos productos en las primeras horas de reacción y es posible la descarboxilación del ácido levulínico y metil levulinato ver **Figura 87**.

**Tabla 27.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW3 A

Tiempo (min)	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)
30	48	0	0
60	50	0	0
120	63	0	0
150	78	0	0

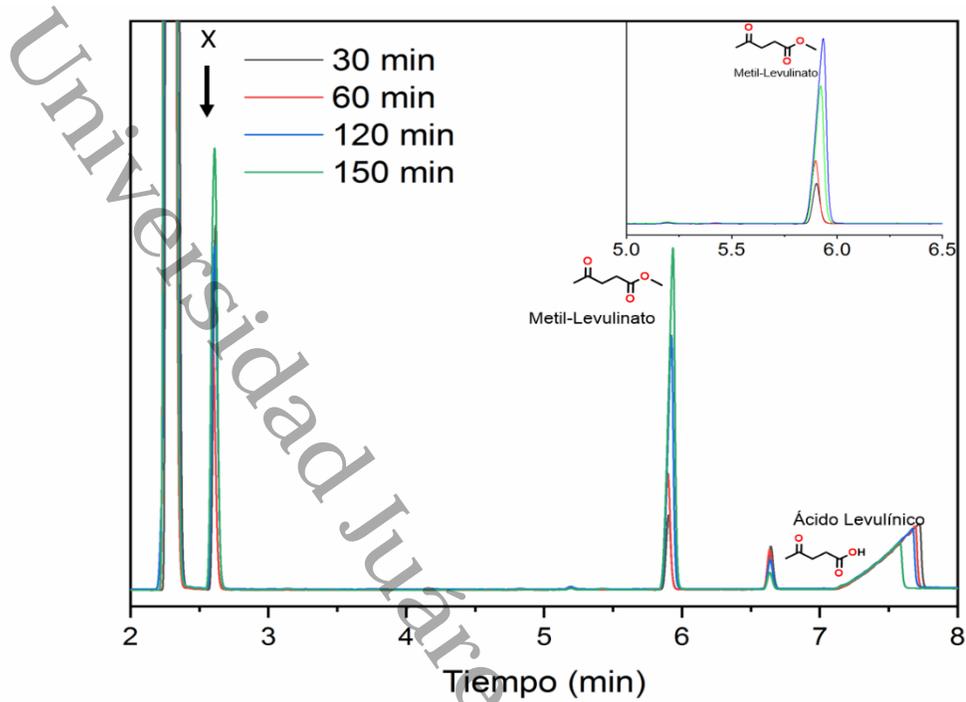


Figura 86. Cromatograma del catalizador Ni/ATW5 A a 3 h de reacción.

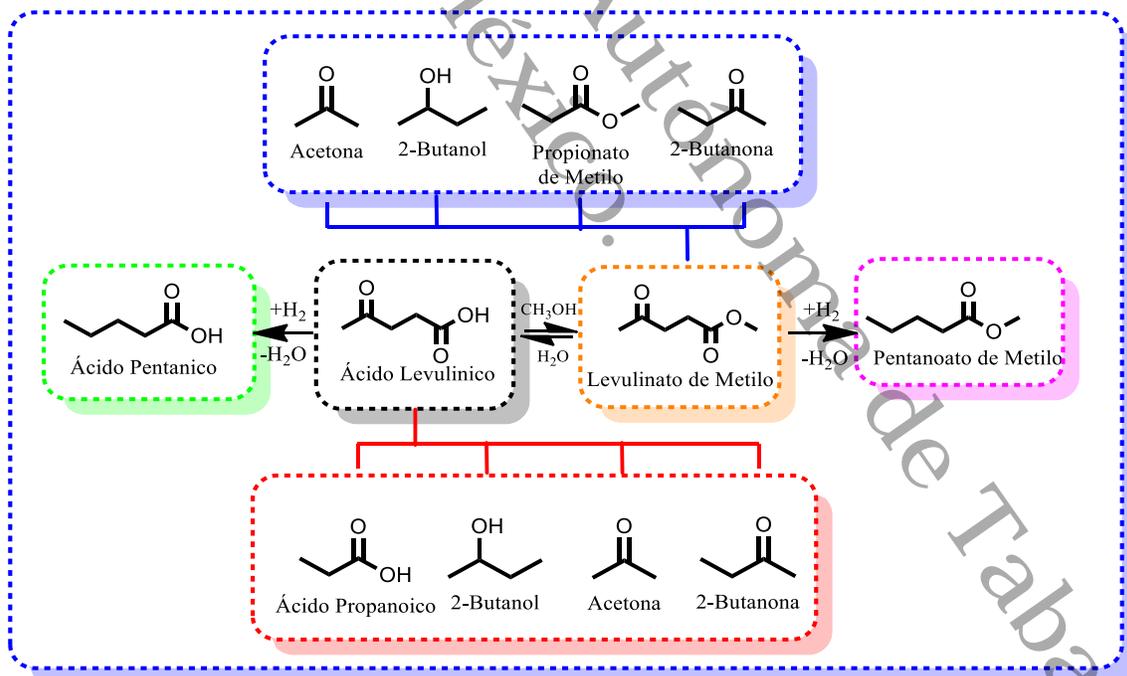
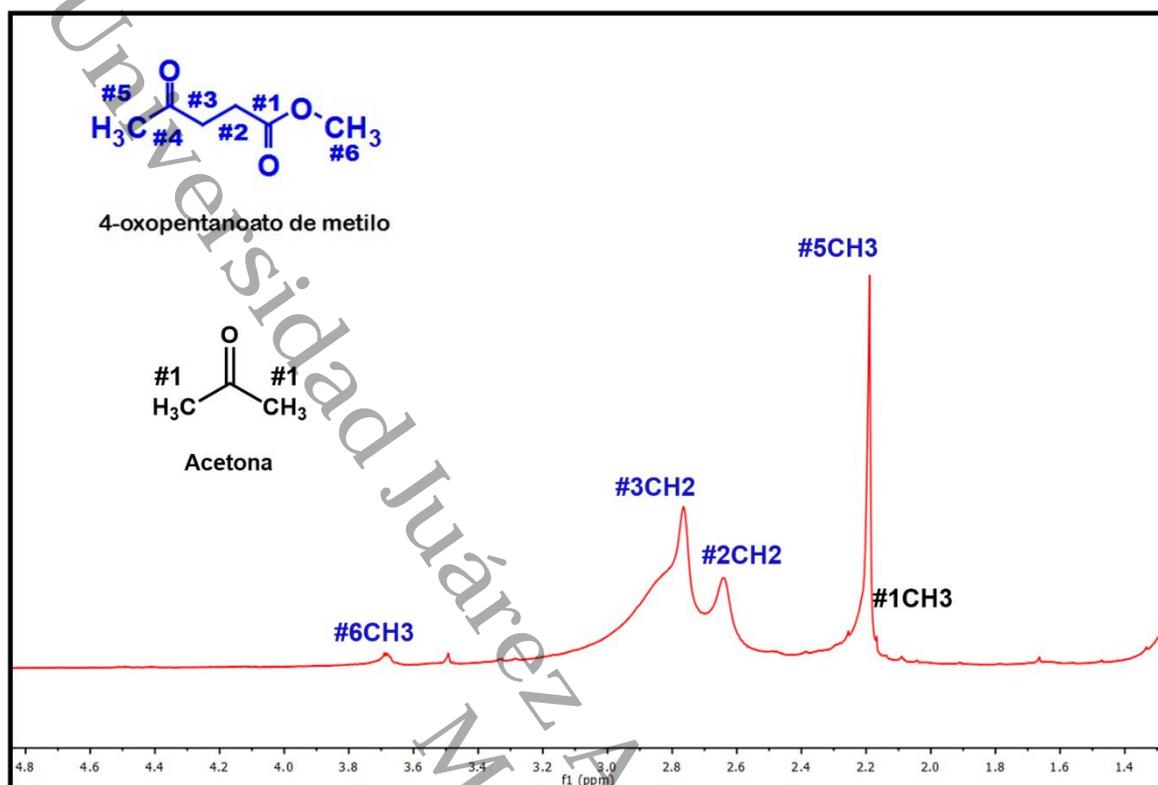


Figura 87. Descomposición y descarboxilación del ácido levulínico y metil levulinato [301, 306-308]

#### 7.1.4.2.1 Elucidación por RMN de $H^1$ del crudo de reacción del monometálico Ni/ATW5 A usando Ar.

El análisis de RMN  $H^1$  del crudo a 3 h de reacción del catalizador Ni/ATW5 A usando Ar, se evaporó el solvente (MeOH). En los espectros de la **Figura 88** no se puede apreciar los subproductos de reacción de la conversión del Ácido Levulínico a GVL. Para este catalizador Ni/ATW5 A se elucidaron señales del metil levulinato, se identificaron los tripletes característicos generados por los  $CH_2$  vecinales con sus desplazamientos para cada protón ( $\#2CH_2$ ,  $\delta = 2.55$  ppm y  $\#3CH_2$ ,  $\delta = 2.78$  ppm), se observan singulete para los metilos ( $\#5CH_3$ ,  $\delta = 2.19$  ppm) y ( $\#6CH_3$ ,  $\delta = 3.70$  ppm). Dichas señales son confirmadas por Tukacs *et al.* [291]. El catalizador Ni/ATW5 A en presencia de Ar solo esterificó el ácido levulínico a levulinato de metilo.

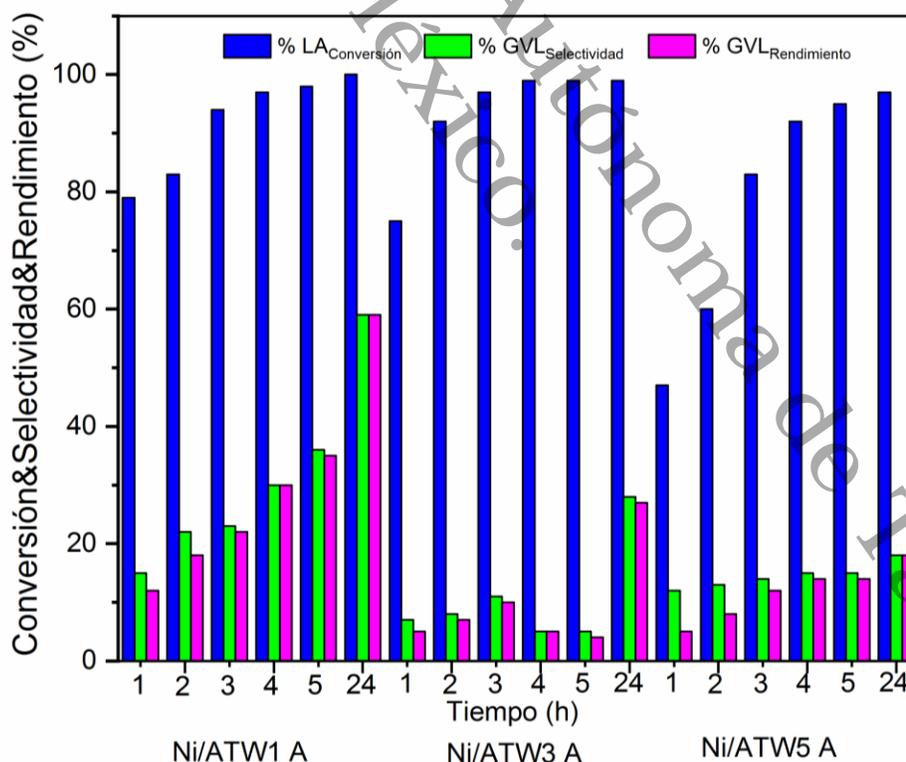
El Cromatograma de la **Figura 86** muestra un pico en 5.9 min correspondiente al subproducto metil levulinato. Sin embargo, el pico en 2.6 min podría deberse a la descarboxilación del ácido levulínico o metil levulinato produciendo una acetona ( $\#CH_3$   $\delta = 2.16$  ppm), debido a que es un crudo de reacción y no se separaron los productos, las señales de la acetona se traslapan con las señales del singulete del metilo en ( $\#5CH_3$ ,  $\delta = 2.19$  ppm); este efecto sugiere que el producto formado podría ser 2-Butanol, acetona o 2-Butanona. Los resultados RMN muestran una señal en ( $\#CH_3$   $\delta = 2.16$  ppm) y ( $\#CH_3$   $\delta = 2.11$  ppm,  $\#CH_3$   $\delta = 1.07$  y  $\#CH_2$   $\delta = 2.48$ ) señales débiles, característico de la 2-butanona pero la señal es muy débil, por consecuente al usar Ar promueve la generación de estos productos en las primeras horas de reacción. El uso de un gas inerte en presencia de especies  $Ti^{3+}$  pudiera ser más selectivo a la descarboxilación y descomposición del ácido levulínico [298]. Por otro lado, los alcoholes primarios son poco eficientes para la hidrogenación por lo que recomiendan usar alcoholes secundarios como 2-butanol, 2-propanol que han mostrado ser más efectivos para la hidrogenación del ácido levulínico [110].



**Figura 88.** Espectro RMN  $\text{H}^1$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del catalizador Ni/ATW5 A en la conversión Ácido Levulínico a Valerolactona en 24 horas de reacción.

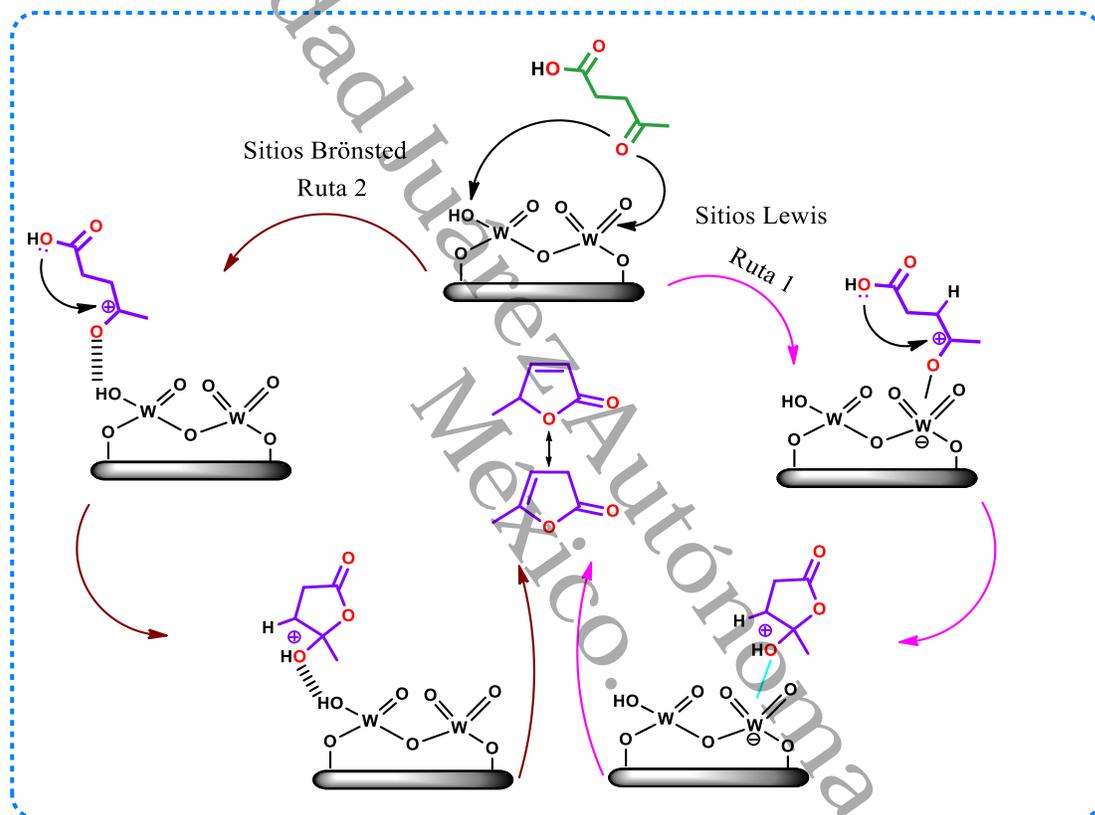
### 7.1.5 Efecto del $WO_3$ en los catalizadores Ni/ATW1 A, Ni/ATW3 A y Ni/ATW5 A en la producción de GVL a partir de ácido levulínico.

En la **Figura 89** se muestran los resultados de conversión, selectividad y rendimiento de los catalizadores monometálicos a diferentes tiempos. Se observa que la conversión del ácido levulínico en las primeras horas de reacción disminuye a causa del aumento de  $WO_3$  en el soporte. Los resultados de los catalizadores muestran la siguiente tendencia en la conversión del ácido levulínico Ni/ATW1 A > Ni/ATW3 A > Ni/ATW5 A. Esta misma tendencia se observa en el rendimiento y selectividad en la producción de GVL. Los perfiles TPR muestran que la interacción es más fuerte con el aumento de  $WO_3$ , el Ni tiene una fuerte interacción con el W, ocasionando una baja dispersión de las partículas de Ni, ocasionando que se lleve una reducción incompleta de las especies de Ni.



**Figura 89.** Efecto del porcentaje de  $WO_3$  de los catalizadores Ni/ATW A a diferentes tiempos de reacción.

De acuerdo con la **Figura 90** el aumento de  $WO_3$  en la superficie, promueven la adsorción del grupo carbonilo del ácido carboxílico del ácido levulínico, debido a la acidez que se origina en sus  $W=O$ , los sitios Brönsted a esta temperatura de reacción no son los suficientemente fuertes para producir la  $\alpha$ -angelica lactona adsorbiendo el grupo del carbonilo del grupo cetona del ácido levulínico.



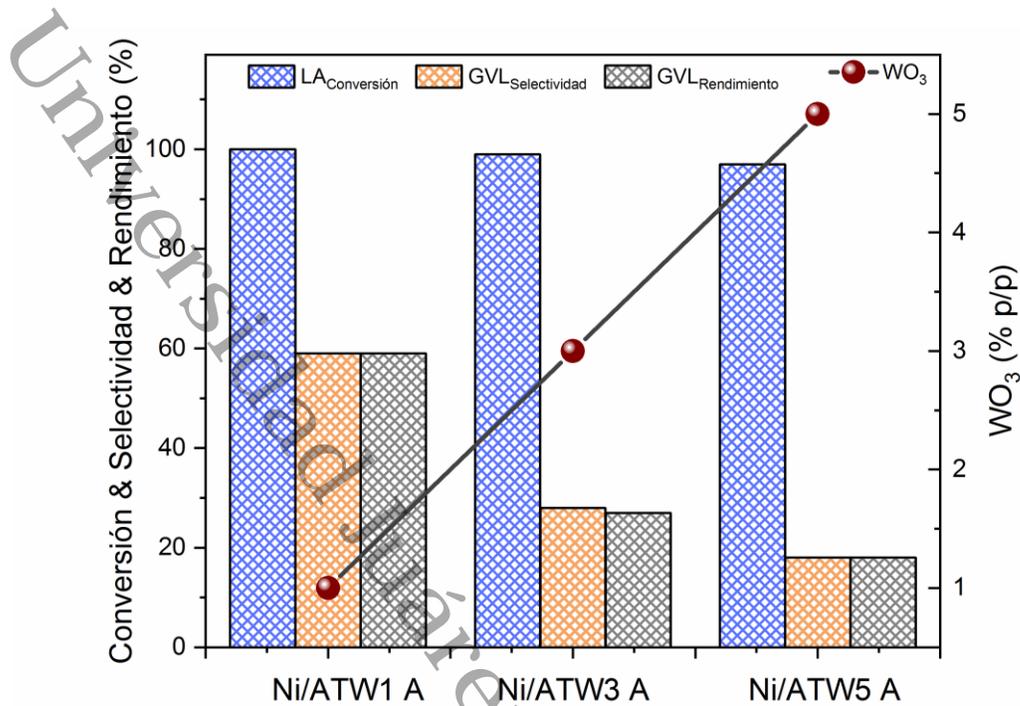
**Figura 90.** Mecanismo de reacción de  $\alpha/\beta$  angelica lactona en sitios Lewis y Brönsted p<sup>[95]</sup>.

En la **Figura 91** y en la **Tabla 28** los rendimientos a 24 h de reacción disminuyen al aumentar el  $WO_3$ , esto podría deberse a la descomposición del LA por las especies  $Ti^{3+}$  por lo que se tienen rendimientos menores. De acuerdo con Pham *et al.*<sup>[298]</sup> las especies  $Ti^{3+}$  generan la descomposición del ácido levulínico debido al grupo cetona del LA, que se une a sitios de  $Ti^{3+}$  insaturados a través del átomo de oxígeno del carbonilo. Aunque es alta conversión del ácido levulínico la selectividad y el

rendimiento de GVL disminuye; estos resultados son similares a los reportados por Mafokoane *et al.* [102]. Estas especies  $Ti^{3+}$  se generan por el método de síntesis de Ni, la deshidroxilación puede generar vacancias de oxígeno con el aumento de  $WO_3$ . Tal como se observa en los resultados XPS de los espectros  $Wf4-Ti3p$ , el pico en 36.9 eV de  $Ti3p$  que se asocia con las especies  $Ti^{3+}$ , genera déficit de carga compensado por una transferencia de electrones, esto podría estar relacionado con un por las especies  $Ni^{3+}$ . Los espectros UV-Vis de los catalizadores Ni/ATW1 A, Ni/ATW3 A y Ni/ATW5 A, muestran un incremento en la intensidad de las bandas, por la generación de especies  $Ti^{3+}$ , debido al pH de síntesis del soporte. Se ha reportado que el uso de  $CH_3COOH$  modifica el número de coordinación del Ti, la reducción de los catalizadores Ni/ATW A podría generar especies insaturadas. De acuerdo con los resultados, muestran que la tendencia del rendimiento de los catalizadores es de Ni/ATW1 A > Ni/ATW3 A > Ni/ATW5 A.

**Tabla 28.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW A.

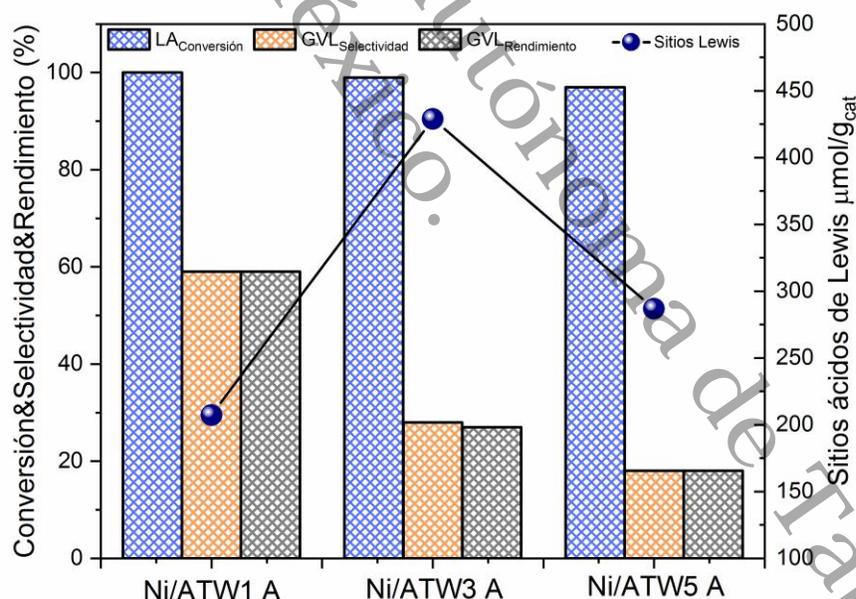
Catalizador	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)	$WO_3$ (%)	Lewis $\mu mol/g_{cat}$	$\mu mol/m^2$
Ni/ATW1 A	100	59	59	1	207.1	0.84
Ni/ATW3 A	100	28	27	3	428.9	1.74
Ni/ATW5 A	97	18	18	5	286.8	0.89



**Figura 91.** Efecto del porcentaje de WO<sub>3</sub> a 24 h de reacción de los catalizadores Ni/ATW A.

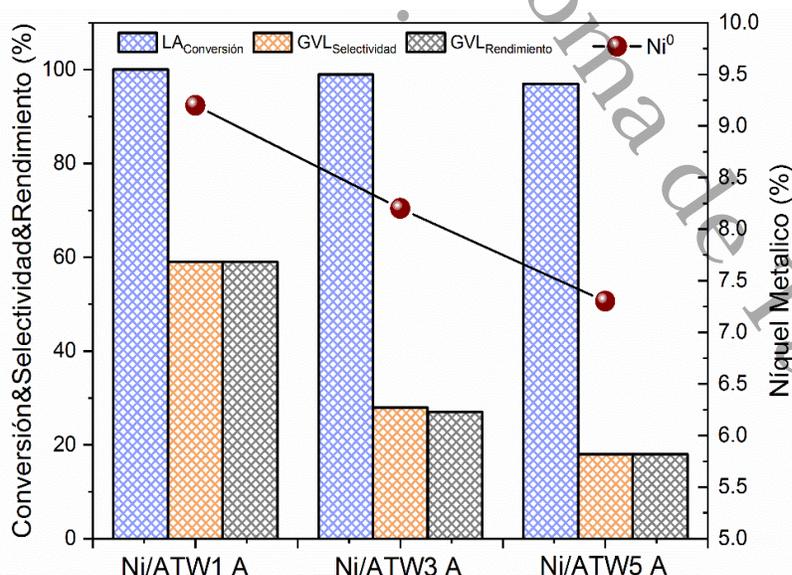
### 7.1.6 Efecto de sitios ácidos de Lewis, tamaño de partícula y sitios metálicos de los catalizadores Ni/ATW1 A, Ni/ATW3 A y Ni/ATW5 A en la producción de GVL a partir de LA.

En la **Figura 92**, el incremento de los sitios ácidos Lewis no afecta en la conversión del ácido levulínico, para los catalizadores Ni/ATW1 A, Ni/ATW3 A y Ni/ATW5 A. La máxima conversión de GVL se obtuvo con 1% de  $WO_3$  el catalizador Ni/ATW1 A con 59% con  $207.9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ . En el catalizador Ni/ATW3 A a 3% de  $WO_3$  los sitios ácidos de Lewis se incrementaron, la concentración fue a  $428.9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$  disminuyendo el rendimiento de GVL hasta 27%. El catalizador Ni/ATW5 A con  $246 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$  obtuvo un rendimiento de GVL del 18%, esto podría deberse al aumento del área superficial y al aumento especies  $Ti^{3+}$ . A pesar de los rendimientos por efecto del aumento de  $WO_3$  en el soporte, la reacción no fue selectividad a  $\alpha$ -angelica lactona, si no que sigue la ruta de la esterificación del ácido levulínico.



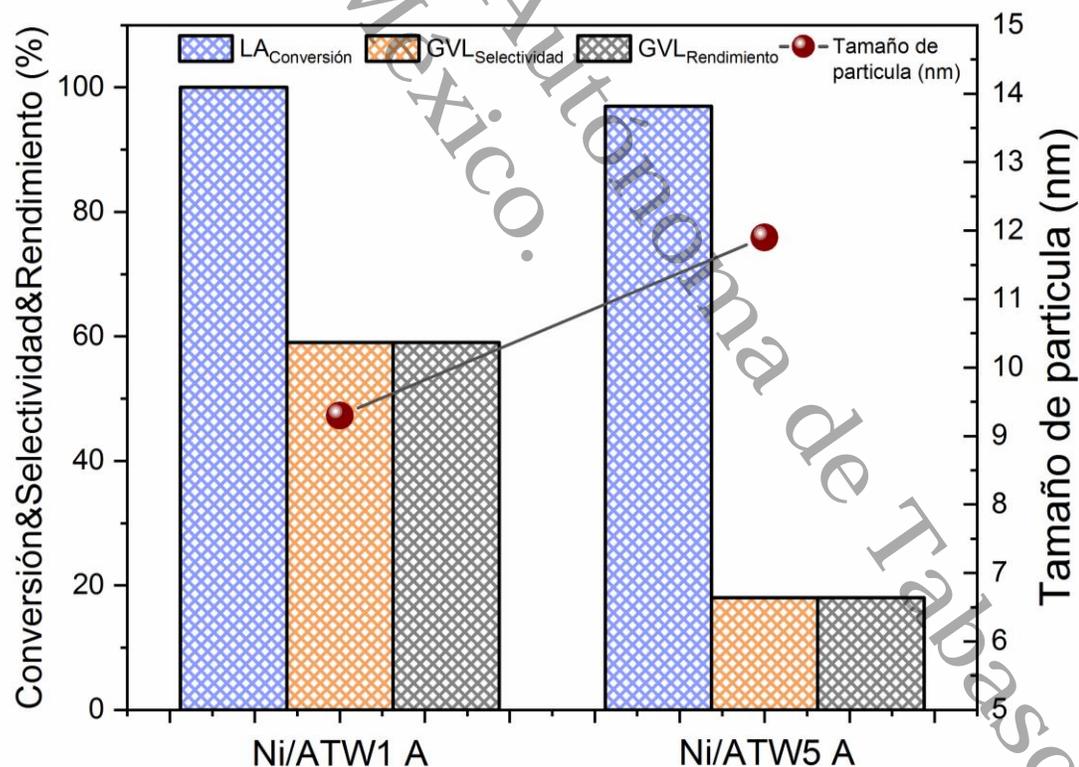
**Figura 92.** Efecto de sitios Lewis en los catalizadores Ni/ATW A en la producción de GVL.

Estos resultados sugieren que un exceso sitios ácidos Lewis disminuye el rendimiento de GVL, generando la descomposición del ácido levulínico limitando la conversión a levulinato de metilo bajando la selectividad a GVL. Sin embargo, para el catalizador Ni/ATW5 A a pesar que los sitios ácidos de Lewis fueron similares al catalizador Ni/ATW1 A, no aumento la conversión a GVL. Esto sugiere que se necesita una relación entre los sitios metálicos con los sitios ácidos de Lewis para tener una alta conversión. El bajo rendimiento de GVL no solo es función de los sitios ácidos Lewis, también del porcentaje de Ni metálico, en la **Figura 93** se aprecia como el rendimiento de GVL va en función del porcentaje de Ni metálico. Debido a que el catalizador Ni/ATW1 A contiene más sitios metálicos, el H<sub>2</sub> se disocia hemolíticamente más efectiva y por efecto de spillover, se transporta el H<sub>2</sub> por grupos OH [226, 287]. Sin embargo, es posible que el hidrógeno al difundirse en el soporte reduzca de manera in situ especies NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cercanas a partículas de Ni metálico. En las imágenes MET se observa las distancias interplanares de NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en los límites de Ni metálico, lo que llevaría a un consumo de H<sub>2</sub> por la reducción de estas especies limitando la hidrogenación del ácido levulínico o levulinato de metilo, obteniendo bajos rendimientos en la primeras horas de reacción, obteniendo un máximo rendimiento hasta 24 h de reacción posiblemente por la generación de nuevos sitios activos.



**Figura 93.** Efecto del porcentaje de Ni metálico de los catalizadores Ni/ATW A en la producción de GVL

En la **Figura 94**, se observa como el tamaño de partícula influye en el rendimiento de GVL en 24 h de reacción. Se obtuvo un rendimiento del 59% de GVL, cuando el tamaño de partícula es del 9.2 nm (MET) en el catalizador Ni/ATW1 A, se favoreció la formación de partículas pequeñas con una baja carga de  $WO_3$ . El aumento de  $WO_3$ , el tamaño de partícula aumenta 11.9 nm (MET), afectando el rendimiento de GVL obteniendo 18% en el catalizador Ni/ATW5 A. Estos resultados muestran la influencia que tiene el tamaño de partícula en la selectividad a GVL, el bajo contenido de níquel favorece la generación de partículas menores a 10 nm <sup>[110]</sup>. La dispersión y la interacción con el soporte puede modificar el tamaño de partícula debido a una mayor interacción metal-soporte <sup>[96, 107]</sup>. Esta interacción sinérgica se observa con el tamaño de partícula, el porcentaje de níquel y la cantidad de sitios ácidos Lewis y como estos tienen un efecto favorable en la selectividad a GVL. De acuerdo a los resultados, cuando existe un alto porcentaje de níquel el tamaño de partícula es mayor a 10 nm, afectado la conversión a GVL.



**Figura 94.** Efecto del tamaño de partícula en la producción del catalizador Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 A en la producción de GVL a 24 h.

Las partículas de níquel pequeñas mostraron una mayor actividad debido a una mayor área de superficie metálica o debido a una mayor reactividad de sitios pocos coordinados, es interesante notar que cuando el tamaño de partícula es menor con 1% de  $WO_3$  en el catalizador Ni/ATW1 A, hay una mayor cantidad de  $NiAl_2O_4$  lo que sugiere la existencia de especies  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  actuando como sitios Lewis responsables de la adsorción del ácido levulínico y la activación del grupo carbonilo del ácido carboxílico las partículas pequeñas del níquel metálico [95, 285]. De acuerdo a Song *et al.* [309] la adsorción del  $H_2$ , se llevaría en Ni (111) y del ácido levulínico en NiO (111). La difusión de las especies  $H_2$  se lleva a través de los grupos hidroxilos [287]; es necesario la sinergia del soporte y los sitios metálicos para la hidrogenación eficiente del ácido levulínico a GVL.

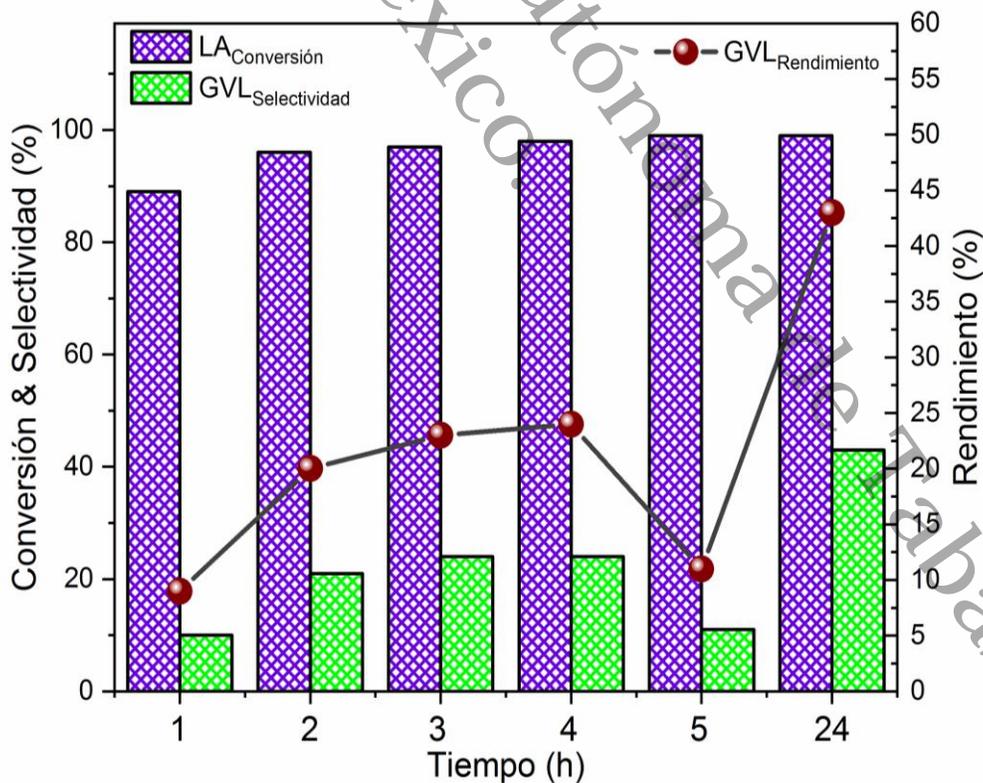
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## 7.2 Producción de GVL de los catalizadores Ni/ATW B

### 7.2.1 Evaluación catalítica del catalizador Ni/ATW1 B

En este apartado se mostrara los resultados del estudio de la evaluación catalítica utilizando los catalizadores Ni/ATW1 B, Ni/ATW3 B y Ni/ATW5 B para producir GVL a partir de la hidrogenación de ácido levulínico.

Los resultados de la actividad catalítica del catalizador monometálico Ni/ATW1 B se muestran en la **Figura 95 y Tabla 30**. En la primera hora de reacción, la conversión del ácido levulínico fue del 89% con un rendimiento de GVL del 9%. En comparación con el catalizador Ni/ATW1 A, a pesar del mismo porcentaje de  $WO_3$ , la conversión fue del 79% con un rendimiento de GVL del 15%. Aunque los resultados de la conversión del ácido levulínico del catalizador Ni/ATW1 B es mayor, el rendimiento de GVL fue menor siendo más selectivo el catalizador Ni/ATW1 A debido al contenido de sitios ácidos de Lewis menor.



**Figura 95.** Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW1 B.

De acuerdo con los resultados de la **Tabla 29**, a 5 h de reacción muestran un decremento en el rendimiento de GVL de 24% en 4 h y un rendimiento de GVL del 11% en 5 h. Este comportamiento no se observó en el catalizador Ni/ATW1 A, posiblemente al mayor contenido de sitios ácidos Lewis que el catalizador Ni/ATW1 A. Resultados similares se obtuvieron en el catalizador Ni/ATW3 A que contiene cantidad de sitios ácidos Lewis similares, presentó un decremento a 4 h de reacción. Esto significa la abertura de GVL debido al aumento en los sitios ácidos Lewis <sup>[86]</sup> y al menor contenido de sitios metálicos; bajando la selectividad a GVL y produciendo subproductos como se observa en la **Figura 77**. Estos resultados dejan claro la importancia de la cantidad adecuada de sitios metálicos y sitios ácidos de Lewis para adsorción del ácido levulínico activando el grupo carbonilo y esterificándose <sup>[95]</sup>, como se explicó en la **Figura 70**, e hidrogenándose para finalmente obtener GVL. De acuerdo a la literatura, la baja carga de metálica junto con un aumento en los sitios Lewis favorece la formación de ácido pentanoico, mientras que una alta carga de metal provoca la formación de 2-metilhidrofurano y otros productos sobre hidrogenados <sup>[293]</sup>.

**Tabla 29.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW1 B.

Tiempo (h)	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)
1	89	10	9
2	96	21	20
3	97	24	23
4	98	24	24
5	99	11	11
24	100	43	43

Los conversión completa del ácido levulínico se logró en 24 h con un rendimiento del 43% mucho menor al catalizador Ni/ATW1 A, debido al aumento del tamaño de partícula de 10.2 nm (MET) y 8.8 nm (DRX). Se ha reportado que tamaños de partículas menores de 10 nm favorecen la hidrogenación del ácido levulínico a GVL [101, 107, 109, 115, 285], los resultados MET muestran las distancias interplanares de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiO}$  cerca de  $\text{Ni}$  metálico, estas especies aportan sitios Lewis. las especies  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  evitan la sinterización debido a la fuerte interacción metal-soporte dando resistencia al depósito de carbono que se generan como productos intermediarios de la GVL como la formación de  $\alpha$ -angelica lactona [284, 288], pero debido a la condiciones suaves de temperaturas y al uso de metanol como medio de reacción este producto no es posible su formación.

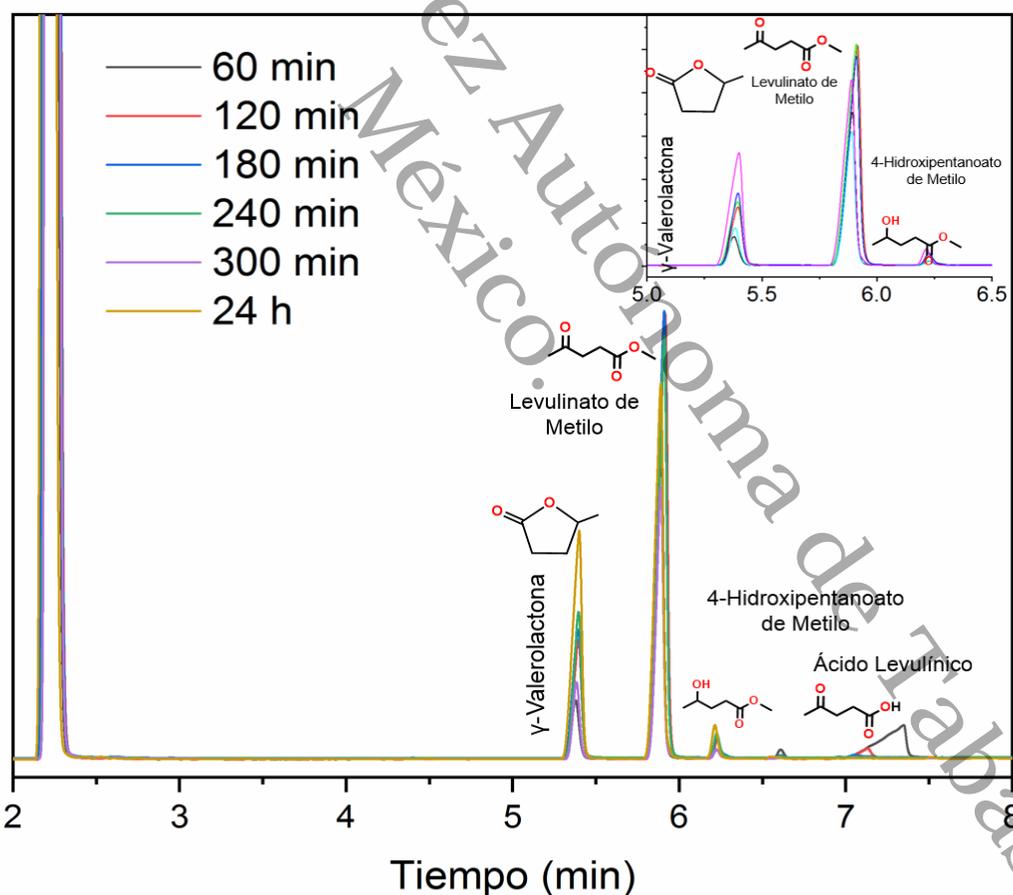


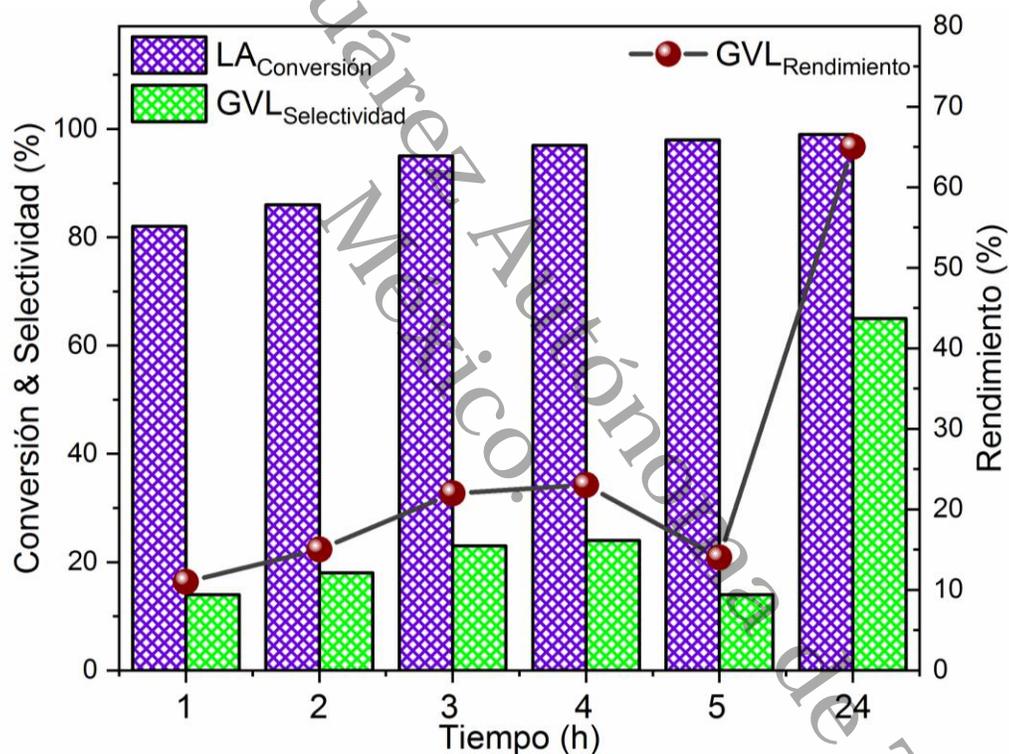
Figura 96. Cromatograma del catalizador Ni/ATW1 A a 24 h de reacción.

En la **Figura 96** se muestran los cromatogramas de Ni/ATW1 B a diferentes tiempos de reacción, mostrando productos en diferentes tiempos de reacción. El catalizador Ni/ATW1 B no es selectivo a la formación de  $\alpha$ -angelica lactona, no se observó el pico en 4.3 min que pertenece a  $\alpha$ -angelica lactona. Esto indica que la reacción no se lleva por la activación del grupo cetona del ácido levulínico para formar la  $\alpha$ -angelica lactona<sup>[95]</sup>. Debido al metanol como medio de reacción promueve la esterificación a levulinato de metilo, los picos en 5.9 min y 6.2 min, pertenecen a levulinato de metilo y 4-hidroxipentanoato de metilo respectivamente<sup>[289]</sup>. Sugiriendo el predominio de la reacción por la esterificación/hidrogenación del ácido levulínico.

Los resultados mostrados hasta ahora muestran que la ruta de reacción es igual que el catalizador Ni/ATW1 A, llevándose a cabo la esterificación del ácido levulínico a levulinato de metilo, por la activación del grupo carbonilo del ácido carboxílico del ácido levulínico, por sitios ácidos Lewis. Se ha informado que la selectividad a GVL se reduce al utilizar alcoholes primarios por la generación de éteres<sup>[110]</sup>. Sin embargo, esto contrasta con los resultados obtenidos, bajo el sistema de reacción estudiado, en presencia de metanol como solvente, la selectividad a GVL aumentó a 24 h de reacción en el catalizador Ni/ATW1 A y Ni/ATW1 B cuando los tamaños de partículas son de 10 nm o menores. Esto demuestra la eficiencia del tamaño de partícula en la hidrogenación de ácido levulínico a GVL, junto con la cantidad de sitios ácidos de Lewis óptimas. Se observó que si los sitios ácidos de Lewis aumentan así como el tamaño de partícula; la selectividad a GVL disminuye posiblemente por la apertura del anillo de GVL o depósito de carbono.

### 7.2.2 Evaluación catalítica del catalizador Ni/ATW3 B

En la **Figura 97** se muestran los resultados de la evaluación catalítica del catalizador monometálico Ni/ATW3 B. La conversión del ácido levulínico fue del 82% con un rendimiento de GVL del 11% en 1 h. En 2 h de reacción la conversión aumento a 85% con un rendimiento de GVL del 15%, llegando hasta un máximo de 24% de rendimiento en 4 h. En 5 h de reacción el rendimiento bajo hasta 14%, efecto similar que el catalizador Ni/ATW3 B. La selectividad en las primeras horas de reacción a GVL es menor, este efecto se observó en los catalizadores Ni/ATW1 B y Ni/ATW3 A debido a que tienen una cantidad similar de sitios ácidos de Lewis.



**Figura 97.** Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW3 B.

El decremento del rendimiento de GVL, es debido al aumento de los sitios ácidos Lewis del catalizador Ni/ATW3 A, las especies  $W=O$  observadas por los espectros Raman y FT-IR, pueden generar la apertura del anillo de GVL [96]. El aumento del área superficial y la cantidad de sitios ácidos de Lewis es debido al soporte, se ha

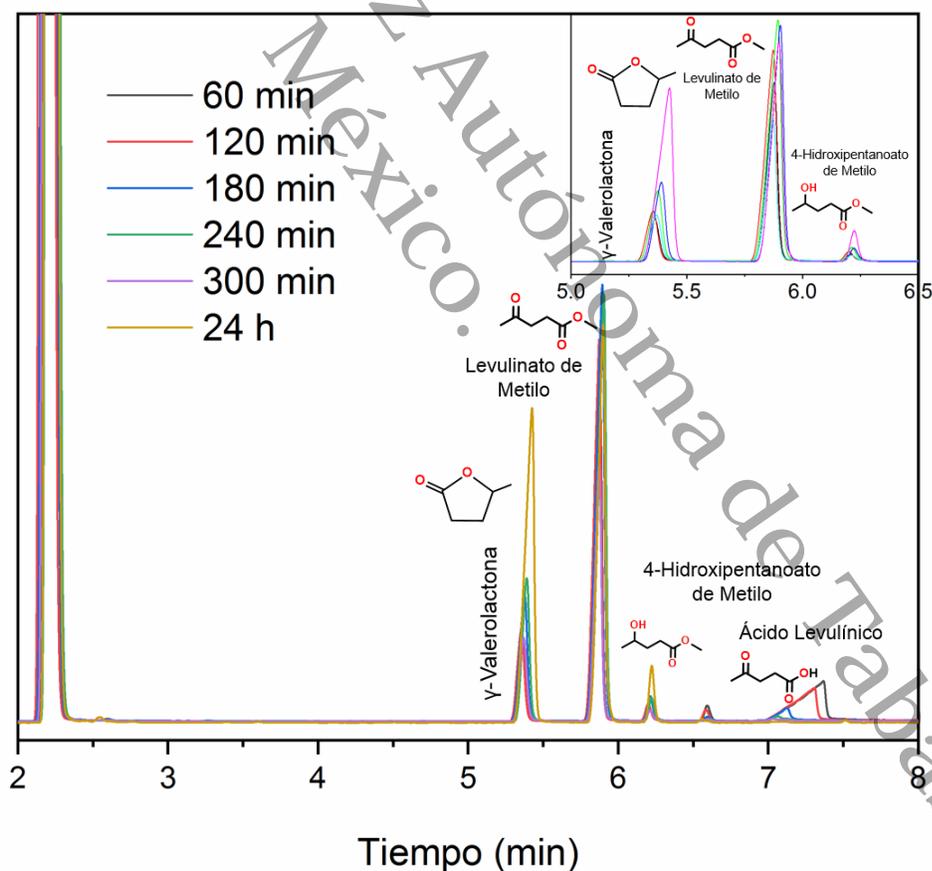
reportado que  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  son altamente ácidos lo que puede influir en el decremento del rendimiento de GVL, se observa altamente disperso estos elementos de acuerdo a los resultados al análisis elemental de MEB. El recubrimiento de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  debe estar más expuesto en los materiales debido por el aumento en la cantidad de sitios Lewis y el área superficial aumenta la densidad de sitios ácidos de Lewis.

**Tabla 30.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW3 B.

Tiempo (h)	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)
1	82	14	11
2	86	18	15
3	95	23	22
4	97	24	23
5	98	14	14
24	100	65	65

En la **Figura 95** se observa el cromatograma del catalizador Ni/ATW3 B, se esperaba un pico en 2.6 min así como el catalizador Ni/ATW3 A, debido a la descarboxilación del ácido levulínico y/o levulinato de metilo ya que los valores de sitios ácidos Lewis son cercanos;  $445.5 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$  del catalizador Ni/ATW3 B y  $428 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$  del catalizador Ni/ATW3 A. De acuerdo con Pham *et al.* [298] las especies  $\text{Ti}^{3+}$  con coordinación insaturada y generado por el efecto spillover, han demostrado que los grupos cetonas se unan preferentemente a estos sitios de Ti coordinadamente insaturados a través del átomo de oxígeno del carbonilo por lo que podría estar ocurriendo una cetonización del ácido levulínico por el aumento de los especies  $\text{Ti}^{3+}$ , el aumento en el pico en 2.60 min es por la descarboxilación del

ácido levulínico. La mayor cantidad de sitios Lewis podría deberse por la baja abundancia de especies de  $Ti^{3+}$ , ya que la fuerza acida de  $Ti^{4+}$  es mayor, debido a la mayor relación carga-radio. Sin embargo, las especies  $Ti^{3+}$  actúan como centros ácidos débiles por lo que la superficie es más básica <sup>[310]</sup> aumentando el depósito de carbono, desactivando el catalizador. Los espectros UV-Vis, de los catalizadores Ni/ATW A de la **Figura 33** muestran un aumento en los espectros, generado principalmente por las especies  $Ti^{3+}$ ; este efecto no se observó en el catalizador Ni/ATW B. En la **Tabla 30**, el rendimiento de GVL es del 65% en 24 h de reacción y la nula presencia del pico en 2.6 min en la **Figura 98** confirma que aunque la conversión del ácido levulínico sea completa, la selectividad a GVL disminuye por las especies  $Ti^{3+}$ . Tal como se observó en el catalizador Ni/ATW3 A, donde se observó el pico en 2.6 min lo que afectó en el rendimiento de GVL obteniendo 27%.

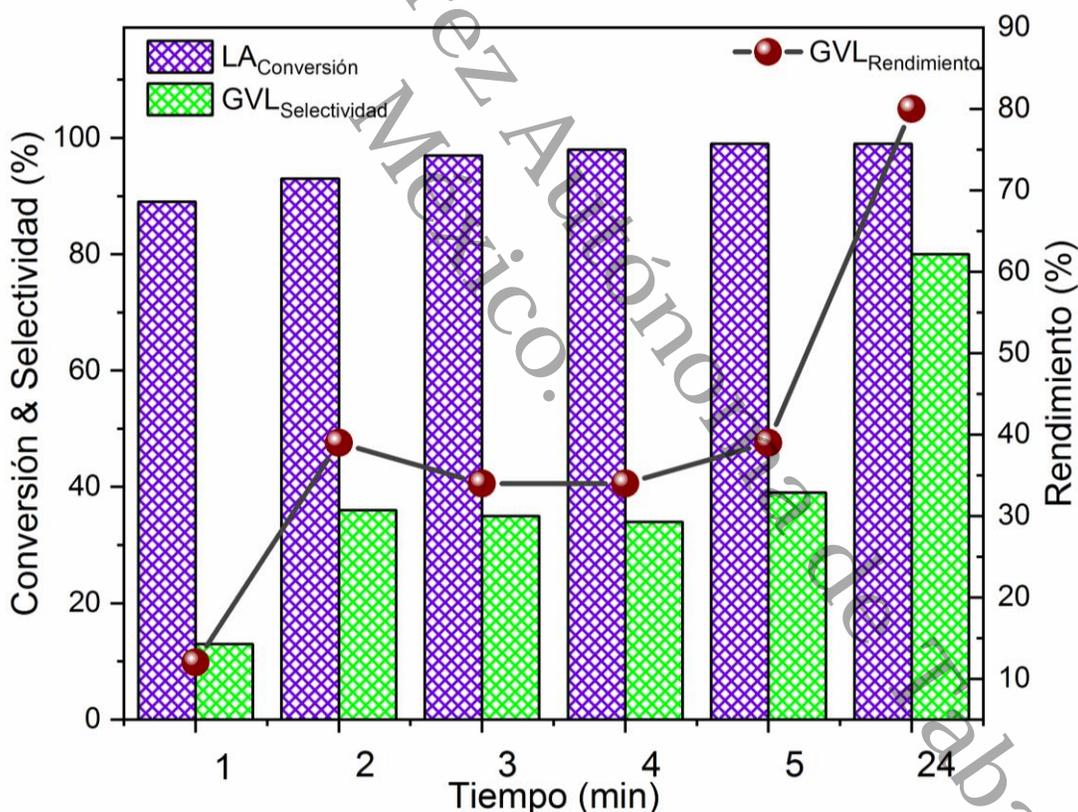


**Figura 98.** Cromatograma del catalizador Ni/ATW3 B, a 24 h de reacción.

### 7.2.3 Evaluación catalítica del catalizador Ni/ATW5 B

Los resultados de la evaluación catalítica del catalizador monometálico Ni/ATW5 B. se muestran en la **Figura 99**.

El rendimiento de GVL en la primera hora de reacción es del 13%, con una conversión de ácido levulínico de 89% estos resultados son similares a los catalizadores Ni/ATW1 B y Ni/ATW3 B a 1 h de reacción. Para la 2 h de reacción el rendimiento de GVL aumento hasta 36%, la selectividad a GVL aumento respecto al catalizador Ni/ATW1 B y Ni/ATW3 B, debido a la densidad de sitios ácidos de Lewis de  $1.2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ .



**Figura 99.** Conversión, selectividad y rendimiento de catalizador Ni/ATW5 B.

Se encontró una tendencia en la disminución del rendimiento de GVL respecto a la densidad de sitios ácidos de Lewis, a medida que la densidad de sitios ácidos disminuye el rendimiento de GVL es menor. El catalizadores Ni/ATW1 B y Ni/ATW3 B tuvieron un decremento del rendimiento de 13% y 9% respectivamente, para el catalizador Ni/ATW5 B la densidad de sitios ácidos Lewis fue menor así como el decremento del rendimiento GVL del 2%. La disminución de los sitios Lewis, podría significar un aumento en los sitios metálicos por la reducción del níquel.

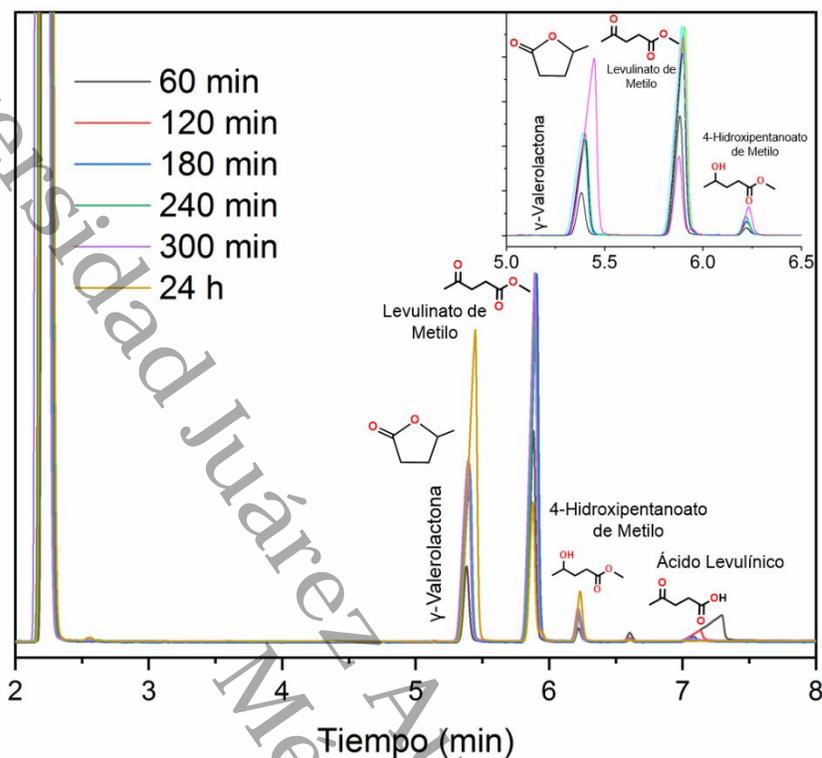
Los resultados a 24 h mostraron un rendimiento de GVL de 80%, esto podría explicar debido al  $WO_3$  en el soporte, a medida que aumenta porcentaje de  $WO_3$  aumenta el área superficial y hay una mejora en la dispersión de Ni, la partículas pequeñas debido a la reducción de especies de las  $Ni(OH)_2$ ,  $NiO$  y  $NiAl_2O_4$ ; en la imágenes MET el catalizador Ni/ATW5 B, las partículas se encuentran dispersas, los planos identificados corresponden a la fase  $NiO$  (200),  $NiAl_2O_4$  (440),  $Ni$  (111) y (200). El Ni metálico crece en diferentes direcciones por la reducción de la estructura policristalina de  $Ni(OH)_2$  dándose la nucleación en diferentes dirección, lo que podría aumentar la actividad catalítica haciendo más eficiente la hidrogenación del ácido levulínico, mientras tanto las especies  $NiO$ ,  $Ni(OH)_2$  y  $NiAl_2O_4$  que aporta sitios Lewis absorberían el ácido levulínico y posteriormente se llevaría a cabo la esterificación del levulinato, de metilo para finalmente ser hidrogenado en sitios Lewis por las especies  $H^+$  difundidas en el soporte por el efecto spillover.

La mejora en el rendimiento es muy clara, esto se debe al tamaño de partícula de 8.2 nm (MET) respecto al catalizador Ni/ATW1 B. Este efecto se observó en los catalizadores Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B al disminuir el tamaño de partícula mejora el rendimiento de GVL. Debido a que en partículas menores efectúan el efecto spillover, disociando el  $H_2$ , se discutió de la necesidad de los grupos OH ya que funcionan como transporte del  $H_2$  por lo que las especies  $Ni(OH)_2$  así como grupos M-OH en el soporte sirven como medio de difusión <sup>[311]</sup>.

**Tabla 31.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW5 B.

Tiempo (h)	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)
1	89	12	13
2	96	39	36
3	97	35	34
4	98	34	34
5	99	39	39
24	100	80	80

Malleshram *et al.* [86] sugiere que cuando las cargas de níquel son mayores, se generan sitios metálicos y ácidos. Sin embargo el aumento de carga de níquel aumenta el tamaño de partículas y una menor área superficial debido a la aglomeración de partículas, por lo que una carga menor al 20% genera tamaños de partículas menores al 15 nm y una alta área superficial que aporta una buena dispersión lo que conduce a mayores rendimientos de GVL. Lo anterior confirma que con un aumento en el tamaño de partícula el rendimiento de GVL es menor. Por otro lado la presencia de  $Ti^{3+}$  es perjudicial ya que genera la descarboxilación del ácido levulínico disminuyendo la selectividad de GVL, las vacancias de oxígenos generados por estas especies puede absorber GVL en estos sitios. Los espectros UV-Vis de los catalizadores Ni/ATW B muestran una baja intensidad entre 500-600 nm, a una baja generación de vacancias por la reducción de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  y por la resonancia del plasmón de nanopartículas de níquel [231] a diferencia de los catalizadores Ni/ATW B. En la **Figura 100**, la ausencia del pico en 2.6 min, sugiere que la conversión del ácido levulínico es a levulinato de metilo lo que lo hace más selectivo a GVL. Esto confirma que cuando aparece el pico en 2.6 min es debido a la descarboxilación de ácido levulínico bajando la selectividad tal de GVL como se observó en los catalizadores Ni/ATW3 A y Ni/ATW5 B.

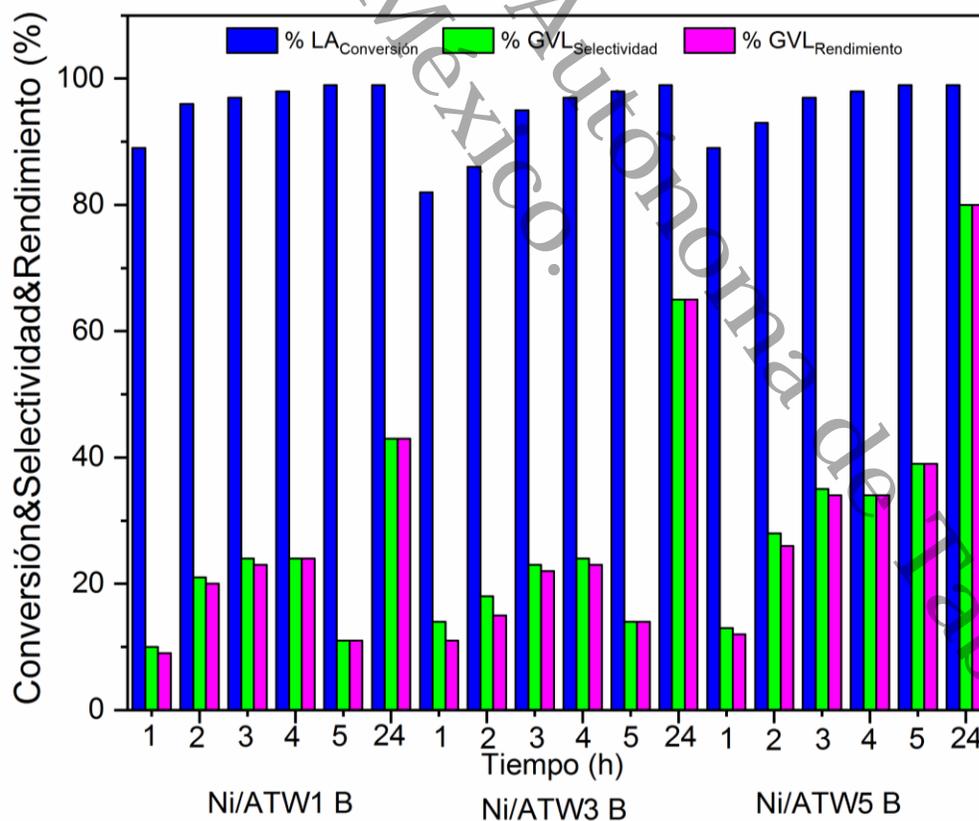


**Figura 100.** Cromatograma del catalizador Ni/ATW5 B, a 24 h de reacción.

De acuerdo a lo discutido de la **Figura 99** y **Figura 100** la ruta de reacción del catalizador Ni/ATW5 B fue la misma que de los catalizadores Ni/ATW1 B y Ni/ATW B, en estos catalizadores no se observó evidencia de la descarboxilación de ácido levulínico. De acuerdo con la **Figura 70**, los catalizadores antes mencionados fueron más selectivos a la esterificación de ácido levulínico siguiendo la ruta 1 y en menor proporción la ruta 2, hidrogenación del ácido levulínico a ácido 4 hidroxipentanoico ruta 2 de acuerdo a la **Figura 75**. La alta selectividad de este sistema posiblemente se deba a las especies  $WO_3$  y que ayudaron a la dispersión del Ni generando poros más grandes, se he reportado que las partículas pequeñas se integran en mesoporos del soporte generando una dispersión más homogénea lo que mejora significativamente la hidrogenación de ácido levulínico.

### 7.2.4 Efecto del $WO_3$ en los catalizadores Ni/ATW1 B, Ni/ATW3 B y Ni/ATW5 B en la producción de GVL a partir de ácido levulínico.

Como se puede ver en la **Figura 101**, se encuentran los resultados de los catalizadores monometálicos a diferentes tiempos. La conversión del ácido levulínico en las primeras horas de reacción disminuye, es ligeramente menor en el catalizador Ni/ATW3 B aumento en las primeras 2 horas de reacción, después de ese tiempo los resultados son similares en todos los catalizadores. El rendimiento a 24 h de reacción muestra la siguiente tendencia de los catalizadores Ni/ATW5 B: 80% > Ni/ATW3 B: 60% > Ni/ATW1 B: 43%. Esta misma tendencia sigue el rendimiento y selectividad en la producción de GVL.



**Figura 101.** Efecto del porcentaje de  $WO_3$  de los catalizadores Ni/ATW B, en diferentes tiempos de reacción.

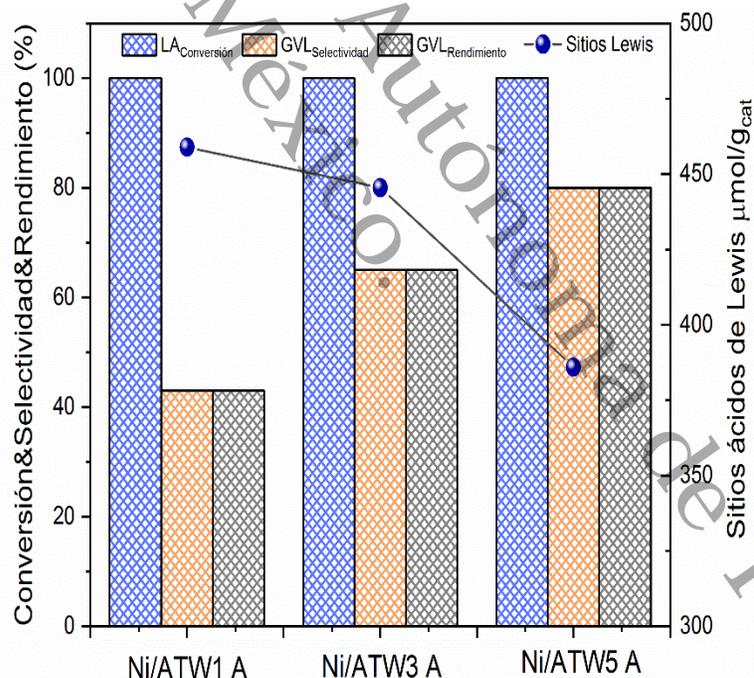
En la **Tabla 32** se observa como a medida que la cantidad de sitios Lewis disminuye, el rendimiento de GVL aumenta, el aumento del área superficial ocasionan una mejor dispersión de las partículas de Ni, esto indica que debido al soporte ATW B se modificó con a pH 9 utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ , aumentando el diámetro de poro promedio, lo que podría haber ayudado al depósito de Ni dentro de los poros. Las especies de  $\text{WO}_3$  generadas en este pH dispersaron más eficiente el Ni, aumento el rendimiento de GVL debido a la generación de sitios metálicos y sitios ácidos. Enumula *et al.* [95], utilizo un catalizador  $\text{WO}_3/\text{SBA-16}$  con un porcentaje de tungsteno de 1-5%, generando sitios ácidos Lewis son altamente activos y selectivos para la esterificación de levulinato de Metilo, la dispersión del Ni mejora, esto nos indica la sinergia de estos 2 sitios a medida que aumenta el  $\text{WO}_3$  mejorando el rendimiento de GVL. La alta selectividad de GVL se debe a que no se encontraron sitios Brönsted que puede generar productos como los que se observan en la **Figura 77** o la formación de  $\alpha$ -angelica lactona como en la **Figura 90**.

**Tabla 32.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW A.

Catalizador	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)	$\text{WO}_3$ (%)	Lewis $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$	$\mu\text{mol/m}^2$
Ni/ATW1 B	100	43	43	1	458.9	1.87
Ni/ATW3 B	100	65	65	3	445.5	1.57
Ni/ATW5 B	100	80	80	5	385.9	1.21

### 7.2.5 Efecto de sitios ácidos de Lewis y tamaño de partícula de los catalizadores Ni/ATW1 B, Ni/ATW3 B y Ni/ATW5 B en la producción de GVL a partir de LA.

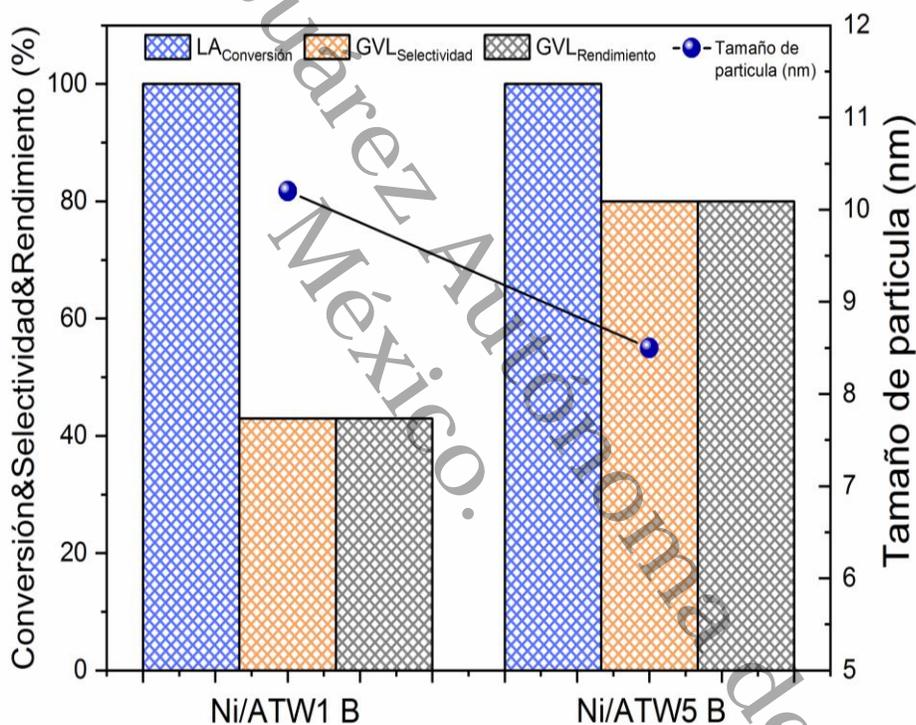
De acuerdo con la **Figura 102**, la conversión del ácido levulínico es completa a 24 h de reacción en todos los catalizadores, a pesar de la diferente cantidad de sitios ácidos Lewis. Sin embargo para el rendimiento se encontró una tendencia, el máximo rendimiento de GVL se obtuvo con 5% de  $WO_3$  el catalizador Ni/ATW5 B con 80% con  $385.9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ . Con un 3% de  $WO_3$  los sitios ácidos de Lewis aumentaron hasta  $445.9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ , disminuyendo el rendimiento de GVL hasta 65% para el catalizador con 1% de  $WO_3$  la cantidad de sitios ácidos de Lewis fue de  $458.9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ , bajo este sistema se encontró la máxima acidez utilizando solo 1% de  $WO_3$  sin embargo, queda claro que la conversión a GVL, baja con el aumento en los sitios ácidos de Lewis.



**Figura 102.** Efecto de sitios Lewis en los catalizadores Ni/ATW A en la producción de GVL.

Queda claro influencia del pH de síntesis del soporte sobre el depósito de Ni, mientras que los grupos OH favorecen la dispersión de Ni. Utilizando  $NH_4OH$  como

aditivo mejora la dispersión Ni y mejora el rendimiento de GVL. De acuerdo a los resultados de fisorción de  $N_2$ , con un pH 9 se generan diámetro de poros más grandes respecto a pH 3; estos aumento en los poros facilitaría la difusión de las partículas de Ni. Sin embargo, debido a la baja carga de níquel del 10% de Ni, se genera el  $NiAl_2O_4$  superficial por la interacción con  $Al_2O_3$  [220]. Es posible que en las primeras horas de reacción se lleve a cabo la esterificación por los sitios ácidos Lewis que aporta la  $NiAl_2O_4$ , sin embargo se necesita tiempos prolongados de 24 h para que el ácido levulínico se difunda entre los poros, aumentando el rendimiento de GVL y haciendo más efectiva la hidrogenación por haber mayor área de contacto.



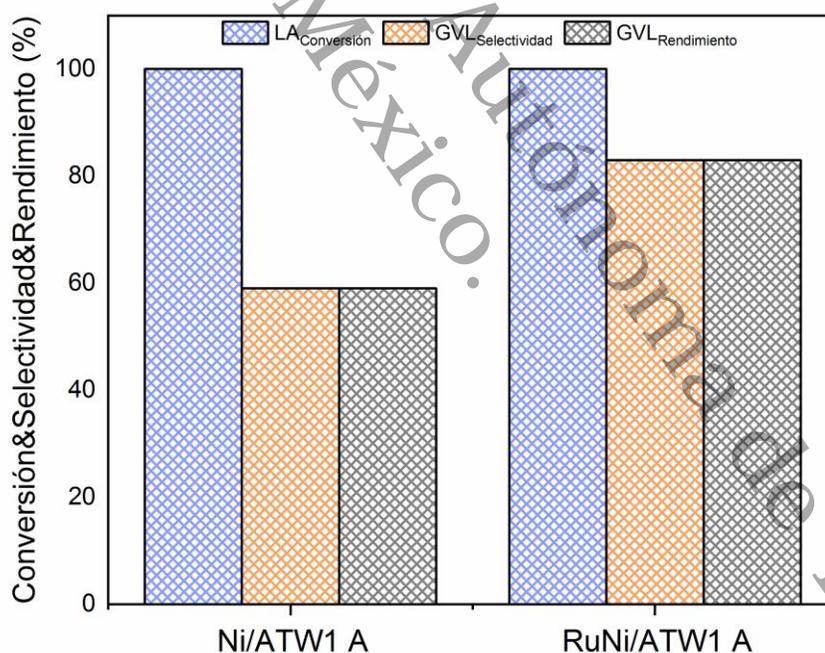
**Figura 103.** Efecto del tamaño de partícula en la producción del catalizador Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 A en la producción de GVL a 24 h.

En la **Figura 103**, se compara el tamaño de partícula obtenido por MET con el rendimiento de GVL. El catalizador Ni/ATW5 B da un mayor rendimiento, la mejora de estos resultados se debe al tamaño de partícula de 8.2 nm (MET) en

comparación del catalizador Ni/ATW1 B. Debido a que en partículas menores efectúan el efecto spillover, disociando el H<sub>2</sub>. La presencia de los grupos OH es importante en este tipo de reacción, ya que funcionan como transporte del H<sub>2</sub> por lo que las especies Ni(OH)<sub>2</sub> así como grupos M-OH en el soporte sirven como medio de difusión. De acuerdo a Cheng *et al.* [312] este efecto depende de la acidez del soporte y del método de síntesis del catalizador. Meith *et al.* [209] menciona que cuando se usa un pH 5 las especies predominantes son Ni<sup>2+</sup>, sin embargo a pH mayor a 6.5 estas especies se transforman a Ni(OH)<sub>2</sub> aumentando la complejidad del sistema. Por lo que el soporte a pH 9 los grupos OH superficiales del soporte generan a una mejor dispersión de las especies Ni<sup>2+</sup> al intercambiarse con los grupos OH forman Ni(OH)<sub>2</sub>, estas especies por la presencia de H<sub>2</sub> molecular debido al efecto spillover puede reducir in situ aumentando los sitios metálicos. Cuando los grupos OH disminuyen el níquel empieza a nuclearse sobre y alrededor de los sitios metálicos ya fijados [220], aumentando el tamaño de partícula lo que lleva a bajo rendimientos de GVL. Es se confirma en los TPD de H<sub>2</sub> de la **Figura 38** donde el catalizador Ni/ATW5 B tiene una mejor desorción de H<sub>2</sub> respecto al catalizador Ni/ATW1 A.

### 7.2.6 Evaluación catalítica de los catalizadores Bimetálicos NiRu/ATW1 A y NiRu/ATW5 B.

Los catalizadores monometálicos con mejor rendimiento fueron Ni/ATW1 A y Ni/ATW5 B, a estos catalizadores se les depositó Rutenio por el método de la recarga con una relación molar (1:10). Se ha informado generalmente que de manera individual el Ru y Ni son los mejores metales para la hidrogenación de ácido levulínico para producir GVL, sin embargo uno de los problemas que presenta el Ru es cuando se usa individualmente, son vulnerables a la lixiviación en medio acuso [281]. En la **Figura 104** y **Tabla 33** se muestra el comportamiento del catalizador monometálico Ni/ATW1A comparándolo con el catalizador bimetálico RuNi/ATW1A. El depósito de Ru no afecto la conversión del ácido levulínico, se obtuvo una conversión completa en 24 h de reacción. El rendimiento de GVL de 59% sin Ru aumentó a 83% con Ru.



**Figura 104.** Evaluación catalítica de los catalizadores Ni/ATW1 A y RuNi/ATW1 A en la hidrogenación de ácido levulínico a GVL.

**Tabla 33.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador monometálico Ni/ATW1 A y Bimetálico RuNi/ATW1 A.

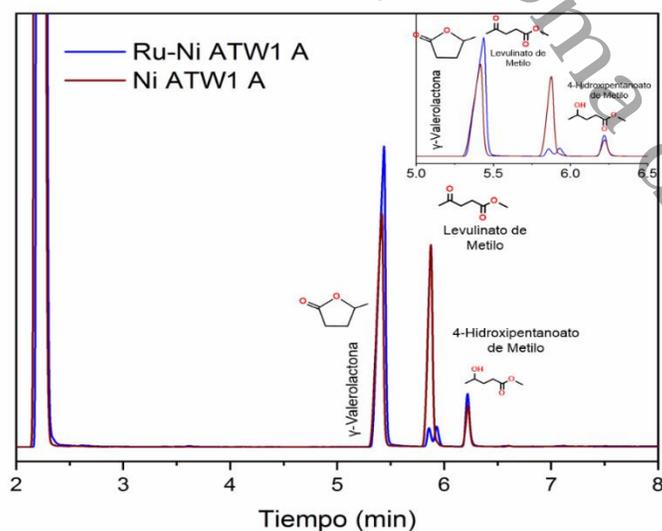
Catalizador	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)	Ni (nm)
Ni/ATW1 A	100	59	59	9.46
RuNi/ATW1 A	100	83	83	27

Durante el proceso de reducción de Ru, parte de las especies cercanas de NiO, Ni(OH)<sub>2</sub> y/o NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se pueden reducir, aumentando los sitios metálicos, por efecto spillover sobre los sitios Ru<sup>0</sup> reducidos [279], aglomerándose las partículas Ni de acuerdo al análisis elemental, mejorando el rendimiento en la hidrogenación de ácido levulínico a GVL por la sinergia entre Ru-Ni y los sitios Lewis.

La **Figura 105** muestra los cromatogramas a 24 h de los catalizadores Ni/ATW1 A y RuNi/ATW1 A. Los resultados son similares al catalizador monometálico Ni/ATW1 A, no se observó un pico en 4.3 min de la  $\alpha$ -angélica lactona, por lo que se intuye que el depósito de Ru no genera sitios Brönsted que son necesarios para generar este compuesto ya que se requiere tanto sitios Brönsted y sitios Lewis [95]. La disminución del pico 5.9 min del levulinato de metilo del catalizador bimetálico RuNi/ATW1 A, puede deberse por la hidrogenación del ácido levulínico debido a partículas Ru a ácido 4-hidroxipentanoico posteriormente se convierte en GVL por deshidratación [73, 313]. De manera simultánea, el aumento del pico en 6.2 min indica la posible esterificación del ácido 4-hidroxipentanoico a 4 hidroxipentanoato de metilo, se convierte en GVL mediante la **ruta 1** y **ruta 2**. La **ruta 2** podría atribuirse por sitios activos de Ru y la diferencia de acidez [73], ver **Figura 75**.

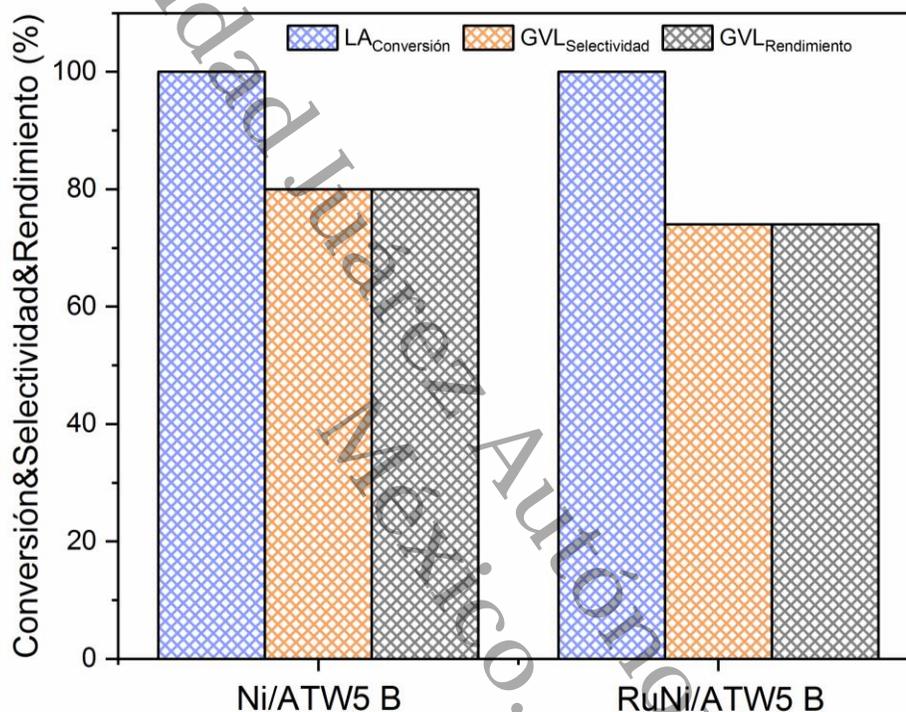
El rendimiento de GVL utilizando el catalizador RuNi/ATW1 A no se vio afectado con el aumento del tamaño de cristalito metálico de 27 nm (DRX), debido a la dispersión homogénea de las partículas de Ru como se mostró en las micrografías MEB, es probable que el tamaño de partícula de Ru sea menor a 3 nm ya que no

se identificó esta fase por difracción de rayos X. Ruppert *et al.* [314] el mencionan que el tamaño de partícula óptimo de Ru sobre  $\text{TiO}_2$  es de 3-4 nm para la hidrogenación del ácido levulínico, con un aumento en el tamaño de partículas de Ru de hasta 10 nm los rendimientos de GVL disminuyen. De acuerdo a esto, el aumento del rendimiento de GVL al tamaño de partícula de Ru, Piskun *et al.* [313] probó la hidrogenación de Ru/ $\text{TiO}_2$  con diferentes fases de  $\text{TiO}_2$  siendo más activo en la fase anatasa por otro lado Ruppert *et al.* [314] menciona que la presencia de  $\text{TiO}_2$  ejerce una fuerte influencia sobre la actividad catalítica debido a la dispersión de Ru. La dispersión del Ru en el bimetalico RuNi/ATW1 A, puede estar ocurriendo en zonas abundantes de  $\text{TiO}_2$  debido a sus propiedades electrónicas favoreciendo la adhesión de las partículas. Los resultados de difracción de rayos X revelaron que el depósito de Ru favorece a la formación de Anatasa, podría estabilizar las especies  $\text{Ti}^{3+}$ , inhibiendo la descarboxilación del ácido levulínico por estas especies. La disminución del pico 5.9 min del levulinato de metilo puede ser debido a los aniones de  $\text{Cl}^-$  del precursor de Ru. Pyo *et al.* [315] señala que los iones de  $\text{Cl}^-$  mejoran la deshidratación de azúcares para producir ácido levulínico por el intercambio iónico y una mayor disminución en la acidez del medio de reacción, lo que puede estar ocasionando en nuestro material la deshidratación de ácido 4-hidroxipentanoico y formar GVL.



**Figura 105.** Cromatograma del catalizador Ni/ATW1 A y RuNi/ATW1 A, a 24 h de reacción.

En la **Figura 106** y **Tabla 34**, se muestra los resultados de la actividad catalítica los catalizadores Ni/ATW5 B y RuNi/ATW5 B. El catalizador Ni/ATW5 B fue el que mejor rendimiento de GVL se obtuvo en 24 h de reacción. Se esperaba que después del depósito de Ru el catalizador NiRu/ATW5 B, mejora en el rendimiento de GVL, pero se obtuvo un 77% de rendimiento 3% menos que el catalizador Ni/ATW5 B sin Ru, la conversión del ácido levulínico fue completa con Ru.

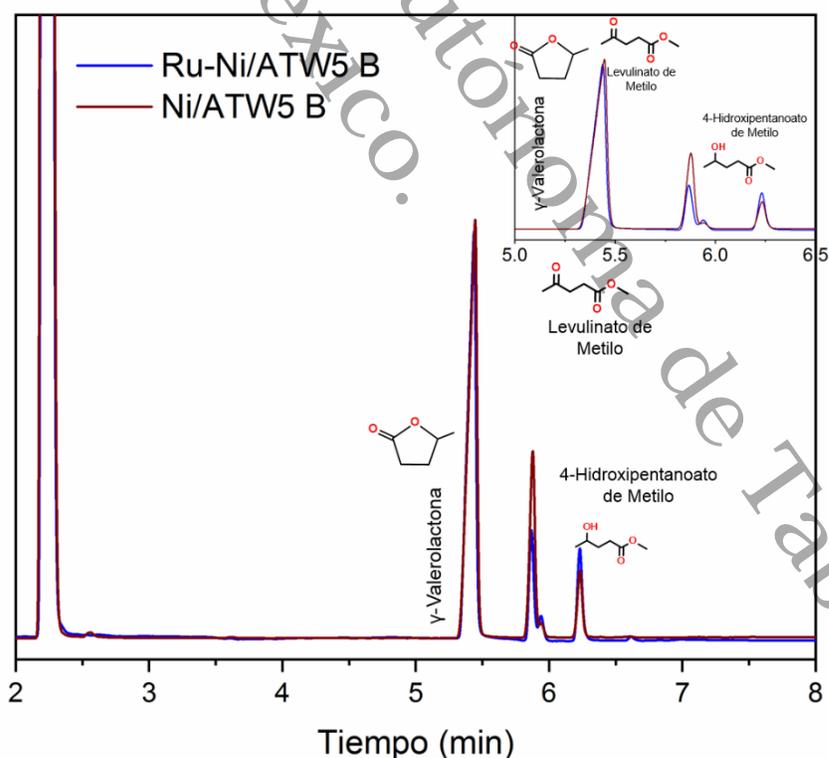


**Figura 106.** Evaluación catalítica de los catalizadores Ni/ATW5 B y RuNi/ATW5 B en la hidrogenación de ácido levulínico a GVL.

**Tabla 34.** Conversión de LA, selectividad y rendimiento de GVL del catalizador Ni/ATW5 B y RuNi/ATW5 B a 24 h de reacción.

Catalizador	LA Conversión (%)	GVL Selectividad (%)	GVL Rendimiento (%)	Ni (nm)
Ni/ATW5 B	100	80	80	9,94
RuNi/ATW5 B	100	77	77	26

Si bien la modificación de los parámetros en la reacción puede influir en el rendimiento de GVL, también debe tenerse en cuenta que la alteración al soporte como se ha visto en trabajos previos [118-120, 316]. El análisis de difracción de rayos X no logro identificar picos que puedan asignarse a  $Ru^0$ ; Upare *et al.* [60] sugiere que al no identificar patrón de difracción indica un alto grado de dispersión, la interacción con ácido clorhídrico en el monometálico probablemente genero la formación de la estructura anatasa [280] aumento del tamaño de cristalito de Ni. De acuerdo a Chen *et al.* [279] el efecto spillover sobre las partículas de Ru, reduce las especies de Ni cercanas generando la estructura cristalina de Ni metálico, aumentando el tamaño de cristalito. Ruppert *et al.* [314] menciona que la hidrogenación del ácido levulínico es sensible al tamaño de partícula, siendo más óptima con partículas de 3-4 nm aumentando la actividad cuando se deposita sobre  $TiO_2$  en su fase anatasa. De acuerdo a estos resultados, el rendimiento de GVL del catalizador RuNi/ATW5 B fueron menor, una posible explicación podía ser por partículas de Ru mayor a 3 nm en pH 9.



**Figura 107.** Cromatograma del catalizador Ni/ATW1 A y RuNi/ATW1 A, a 24 h de reacción.

La **Figura 107** pertenece al cromatograma del catalizador RuNi/ATW5 B, mostrando los mismos picos del catalizador RuNi/ATW1 A. Por lo que ambos catalizadores después del depósito de Ru son selectivos a formar levulinato de metilo y 4 hidroxipentanoato de metilo para formar GVL, no queda clara del todo que Ruta de reacción predomina, sin embargo debido a la disminución del pico en 5.9 min y el aumento en 6.2 min podemos suponer que el Ru favorece a la hidrogenación del ácido levulínico formando ácido 4 hidroxipetanoico y debido a los aniones de Cl<sup>-</sup> favorece a la deshidratación, pero debido al exceso de metanol se puede esterificar para formar 4 hidroxipentanoato de metilo y por medio de una desalcoholización intramolecular obteniendo GVL.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## 8 Conclusiones

En este trabajo de investigación fue posible preparar los catalizadores de Ru-Ni y Ni, soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$  (ATW) mediante el método sol-gel utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  como aditivo de síntesis. Los catalizadores bimetálicos base Ru-Ni y los catalizadores monometálicos base Ni sintetizados por el método de la recarga y suspensión fueron estudiados en la hidrogenación de LA a GVL. La presencia de sitios ácidos Lewis y sitios metálicos en los catalizadores logro una buena actividad catalítica en la obtención de GVL a partir LA.

### 8.1 Soportes

Se observó en los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$  (ATW), El aumento de las bandas de los en  $3440\text{ cm}^{-1}$  y  $1638\text{ cm}^{-1}$  de grupos hidroxilos atribuido a enlaces hidroxilo de tungsteno (W-OH) esto fue más evidente en los soportes preparados a pH 3 respecto a los pH 9. Debido a la interacción del W en la red, creando enlaces con Ti-O-W, Al-O-W. El efecto del ácido acético modifica la esfera de coordinación de los cationes  $\text{M}^+$ , aumento la carga positiva en la superficie del soporte, generando mayor interacción de  $\text{WO}_4^{2-}$  creando enlaces M-O-M por los cationes  $\text{M}^+$  insaturados aumentando.

El pH de síntesis en lo soportes no influyeron en la formación fase cristalina a la fase anatasa o rutilo para  $\text{TiO}_2$  y a la fase  $\text{WO}_3$ . Sin embargo se identificó una débil señal a la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , este mismo efecto se observó en los espectros Raman, esto debido un recubrimiento de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  parcialmente sobre la fase anatasa y  $\text{WO}_3$ , No obstante, la adición de tungsteno en diferentes porcentajes, no genero la formación de una fase cristalina, todos los materiales fueron amorfo.

El uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  nos ofrece la formación de volumen de poro altos debido al crecimiento de las cadenas es dirigido hacia la parte central, generando algunos ligando orgánicos enlazados al átomo M debido a una hidrolisis incompleta. Por otro lado el uso de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (catalizador de hidrolisis) crea complejos con los alcóxidos, debido a la interacción del grupo acetatos.

Las micrografías SEM muestra el efecto del aditivo de síntesis  $\text{NH}_4\text{OH}$  promoviendo mayor aglomeración de partículas en el soporte generando partículas grandes con una geométrica irregular. Por otro lado el uso de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  genera una menor aglomeración, generando partículas más pequeñas. La morfología en ambos soporte es irregular, no se identificó una geométrica definida en ambos por efecto del pH de síntesis, el análisis elemental mostro una dispersión homogénea de lo composición elemental del soporte.

Los espectros XPS de los soportes mostraron que el aditivo de síntesis no modifica el estado de oxidación de los elementos presentes en el soportes, en ambos casos se presentó  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{W}^{6+}$ . No obstante se observó una mayor interacción de Ti y W en los soportes a pH 9, debido a las especies de  $\text{WO}_3$  generadas. A pesar que no se observó en difracción de rayos X una estructura cristalina, la diferencia de enlace de  $\Delta 5.6$  eV de los picos 458.53 eV y 464.23

Los espectros  $\text{Al}2p$  se vieron modificado con el pH de síntesis, cuando se utilizó  $\text{CH}_3\text{COOH}$  presentaron una menor relación de sitios octaédricos de acuerdo a los niveles de energía en 74.3 eV y 74 eV debido a la mayor interacción de del W con el Al. Por otro lado cuando se usó  $\text{NH}_4\text{OH}$  hubo una mayor relación de sitios tetraédricos debido a la generación de grupos OH modificando el entorno químico de  $\text{Al}^{3+}$ .

## **8.2 Monometálico**

El análisis FT-IR de los monometálicos revelo que hubo una disminución de las bandas en  $3440\text{ cm}^{-1}$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  la deshidroxilación ocasionado por el tratamiento térmico y debido al depósito de Ni, las vacancias generadas disperso las especies  $\text{Ni}^{2+}$ , dando lugar a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Por medio de la determinación de las propiedades texturales se observó un cambio con la adición del Ni en 10% lo que genero un disminución el área superficial debido a la obstrucción de los poros. No obstante el tipo de isoterma e histéresis es similar para todos los monometálicos respecto al soporte, esta estabilidad térmica se debe

al porcentaje alto de  $\text{TiO}_2$ . Esta estabilidad también puede estar dada por  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  dando estabilidad e integridad a la estructura a altas temperaturas.

Todos los materiales monometálicos presentaron la fase de  $\text{Ni}^0$  de acuerdo al análisis de difracción de rayos X, esto nos evidencia la eficacia del método de síntesis para generar materiales con tamaños de cristalito metálico entre 8-10 nm, el pH de síntesis del soporte no generó otras estructuras cristalinas. El efecto que tuvo el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sobre el catalizador influyó en el tamaño de cristalito metálico dando tamaños menores respecto a los soportes modificados con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . El pico en  $65.8^\circ$  característico de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , se observa junto al pico  $67^\circ$  de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La modificación de las propiedades electrónicas de los monometálicos fue evidente en los materiales modificados con  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , aumentando la intensidad de las bandas en los espectros UV-Vis en una longitud de onda de 500 nm debido a las vacancias que genera las especies de  $\text{Ti}^{3+}$  debido a la reducción de  $\text{Ni}^{2+}$  a Ni por el efecto spillover. La banda entre 500-700 nm en los espectros UV-Vis confirma el plasmón de las nanopartículas de níquel metálico confirmando la estructura cristalina de Ni metálico.

Los cambios en las propiedades electrónicas fueron evidentes por la modificación de las bandas en 220-350 nm respecto al soporte, la transferencia de carga de las d-d ( ${}^3\text{A}_{2g} / {}^1\text{T}_{1g}$ ) de  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$  de sitios  $\text{Ni}^{2+}_{\text{oct}}$  que se encuentra asociado a  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . La región intensa en 450-700 nm, se asociaron a las bandas de  $\nu_3$  ( ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$  (P)) y  $\nu_2$  ( ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ) que resultaron de las transiciones d-d de iones  $\text{Ni}^{2+}$  alojados en sitios octaédricos. Las bandas en 220-350 nm y 360-380 nm se relacionan a NiO en coordinación octaédrica. Por otro lado en 510 nm está relacionado a transiciones  $\nu_2$  ( ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ) con una coordinación octaédrica.

El aumento en la absorbancia en la región visible aumenta a medida que el porcentaje de  $\text{WO}_3$  en los soportes a pH 3 modificados con  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , por la distorsión del  $\text{WO}_3$  en la red de  $\text{TiO}_2$  en consecuencia por la reestructuración del soporte.

En general todos los catalizadores monometálicos presentaron una dispersión homogénea del Ni en la superficie del catalizador de acuerdo al análisis elemental EDS. El pH de síntesis del soporte no afectó en la dispersión del níquel. No obstante de acuerdo a las imágenes TEM, la influencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$  generó tamaños de partículas menores respecto al soporte modificado con  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; el aumento de la carga de  $\text{WO}_3$  en el soporte dio lugar a una mejor dispersión del Ni y contribuyendo a un menor tamaño partícula con 5% de  $\text{WO}_3$ , las especies de  $\text{WO}_3$  modificando el soporte  $\text{NH}_4\text{OH}$  podría aumentar la carga negativa en la superficie del soporte mejorando la dispersión de los iones de  $\text{Ni}^{2+}$  la formación de  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  puede impedir la difusión de  $\text{Ni}^{2+}$  hacia dentro de la red de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Las imágenes TEM muestran que los planos (311) y (400) de la  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  encuentran cerca del plano (101)  $\text{TiO}_2$ , por lo que el  $\text{TiO}_2$  presente en el soporte actuó como un inhibidor deteniendo el crecimiento de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . La interacción de Ni en zonas abundantes de Ti, genera  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  durante el método de síntesis que posteriormente se deshidroxila formando NiO para su posterior reducción a Ni. El área selecta de difracción de electrones mostraron los anillos que corresponden a los planos  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , NiO y Ni, teniendo un material policristalino.

La existencia de  $\text{Ni}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  identificado en los espectros XPS en 856 eV en los espectros Ni2p, pusieron en evidencia la especie de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ocupando sitios octaédricos. La interacción con los grupos OH fuertes que quedaron en superficial después debido al tiramiento reductor.

En relación al níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ), los porcentajes en las muestras son a 7%, 8% y 9%, el bajo porcentaje, fue debido a la generación de espinela que es función de la cantidad de óxido de aluminio presente y por el aumento de  $\text{WO}_3$  debido a la fuerte interacción metal-soporte, dando un mayor porcentaje de níquel metálico cuando el soporte contiene 1% de  $\text{WO}_3$ .

Las propiedades ácidas de Lewis presentaron un aumento de los sitios ácidos Lewis para los catalizadores Ni/ATW3 A y Ni/ATW5 A, esto generado por el bajo contenido de especies Ni metálico, por la reducción incompleta de las especies de Ni.

Los análisis FTIR de piridina comprueban la influencia del pH de síntesis y el porcentaje de  $WO_3$  tiene la cantidad de sitios ácidos de Lewis. Todos los catalizadores monometálicos presentaron bandas localizada en  $1445\text{ cm}^{-1}$  y  $1606\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la coordinación  $\nu_{19a}$  y  $\nu_{8a}$  respectivamente que corresponden a centros ácidos de Lewis generados por sitios metálicos de Ni y por el soporte. Un dato importante a mencionar es que estos catalizadores no presentaron sitios ácidos brönsted la ausencia de la banda  $1540\text{ cm}^{-1}$  lo indica confirma.

### **8.3 Bimetálicos**

El depósito de Ru en los catalizadores monometálicos, no generó picos correspondiente a  $Ru^0$  o  $RuO$ , sin embargo el tamaño de cristalito metálico de níquel aumento hasta 27 nm y 26 nm para los catalizadores RuNi/ATW1 A y Ru/ATW5 B respectivamente.

Las micrografías de los bimetálicos muestran las partículas de Ru dispersas en el catalizador bimetálico. El análisis elemental EDS indicó la presencia de Cl que proviene del precursor  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  quedando de manera remanente en la superficie promoviendo la formación de la estructura cristalina de la anatasa formando una morfología en forma de flor debido a la nucleación de los nanocristales de  $TiO_2$

### **8.4 Actividad catalítica**

Las pruebas catalíticas que se realizaron en el soporte mostraron que el soporte tiene la cantidad de sitios ácidos de Lewis suficiente para que se lleve a cabo la esterificación del LA a levulinato de metilo.

La elucidación del crudo de reacción del soporte por RMN de  $H^1$  mostro los productos y subproductos de reacción, la identificación de levulinato de metilo y GVL muestra la alta selectividad a la esterificación de LA a levulinato de metilo. Algo interesante que fue que se obtuvo un rendimiento de 6% de GVL generado por el  $WO_3$  debido a la capacidad hidrogenante.

La máxima conversión de GVL se obtuvo con 1% de  $WO_3$  el catalizador Ni/ATW1 A con 59% con  $207.9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ . Al aumenta a 3% de  $WO_3$  los sitios ácidos de Lewis aumentaron hasta  $428.9 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ , disminuyendo el rendimiento de GVL hasta 27%, es claro que la conversión a GVL baja la selectividad con el aumento en los sitios ácidos de Lewis. Al aumentar la carga de  $WO_3$  a 5% se obtuvieron rendimientos de GVL del 18%, debido al aumento especies  $Ti^{3+}$ . Los resultados obtenidos sugieren el aumento de las especies  $Ti^{3+}$  contribuyen a la descomposición del ácido levulínico y la baja selectividad a GVL.

Los resultados de la actividad catalítica dejaron claro la necesidad de los sitios ácidos de Lewis y sitios metálicos. El mayor rendimiento de GVL fue en el catalizador Ni/ATW1 A debido al mayor porcentaje de Ni metálico como mostraron los espectros XPS. El contenido de Ni metálico del 9.1% favorece a la hidrogenación de levulinato de metilo y LA. Sin embargo una de los inconvenientes observados es la posible reducción de manera in situ de las especies  $NiO$ ,  $Ni(OH)_2$  y  $NiAl_2O_4$  cercanas a partículas de Ni metálico afectado el rendimiento de GVL.

La influencia del tamaño de partícula sobre la actividad hidrogenante de los catalizadores monometálicos muestra que a tamaños de partículas menores el rendimiento es mayor. El  $WO_3$  ejerce una influencia positiva en el soporte generando efectos en el tamaño de partícula. En los catalizadores modificados con  $CH_3COOH$ , con 1% de  $WO_3$ , se obtuvo un tamaño de partícula obteniendo 9.2 nm en el catalizador Ni/ATW1 A obteniendo 59% de rendimiento de GVL. Sin embargo es evidente que aumentando el porcentaje de  $WO_3$  el tamaño de partícula aumento hasta 11.9 nm con 5% de  $WO_3$  afectando el rendimiento de GV obteniendo 18% en el catalizador Ni/ATW5 A. El resultado para los catalizadores modificados  $NH_4OH$  mostraron un menor tamaño de partícula de 8.2 nm pero con 5% de  $WO_3$  dando un rendimiento del 80% de GVL. Basándonos en estos resultados el efecto del  $NH_4OH$  es más favorable para la dispersión del níquel dando una mayor dispersión como mostro los perfiles de TPD de  $H_2$ .

La elucidación del crudo de reacción por RMN  $H^1$  del soporte mostro como subproductos levulinato de metilo y 4-hidroxipentanoato de metilo. Los sitios ácidos

moderados presenten en el soporte pueden promover la hidrogenación de LA a GVL dando bajos rendimientos, mientras que los sitios Lewis débiles tienen la capacidad de adsorber  $H_2$  y LA.

La elucidación del crudo de reacción del monometálico Ni/ATW1 A mostro como subproductos levulinato de metilo y por lo que se puede concluir que el bajo rendimiento se debe a la competencias de sitios, siendo necesario que los sitios ácidos Lewis como sitios metálicos estén en una proporción adecuada. La identificación de estos productos nos indicó la ruta de reacción debido a la existencia de sitios Lewis que aporta el catalizador Ni/ATW1 A y debido a que el medio de reacción es metanol, se esterifica el ácido levulínico a metil-levulinato, al mismo tiempo debido a los sitios metálicos se hidrogena el ácido levulínico a ácido 4-hidroxipentanoico y se obtiene  $\gamma$ -Valerolactona. Debido a que no se encontró angelica lactona en el crudo de reacción, se puede concluir que los catalizadores presentados en este trabajo son bifuncionales, debido a que el soporte promueve la esterificación de LA a Levulinato de metilo y los sitios metálicos llevan a cabo la hidrogenación a GVL.

Se espera que los catalizadores bimetálicos dieran una mayor conversión en menos tiempos, sin embargo el mayor rendimiento fue hasta 24 h de reacción. Una mejora en la actividad catalítica se observó en el catalizador RuNi/ATW1 A mejorando el rendimiento de GVL de 59% a 83% en 24 h de reacción, la presencia de cloro y el aumento del tamaño de cristalito influyeron en el rendimiento, ya que el catalizador RuNi/ATW5 B tuvo un rendimiento sus rendimiento bajaron de 80% a 77% indicando la importancia del tamaño de partícula en la reacción de hidrogenación a GVL.

## 9 Referencias

- [1] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels*, Green Chemistry, 16 (2014) 516-547.
- [2] A.J. Ragauskas, C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick, J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *The Path Forward for Biofuels and Biomaterials*, Science, 311 (2006) 484-489.
- [3] M. Mascal, S. Dutta, L. Wu, *Preparation of compounds from levulinic acid*, in, Google Patents, 2020.
- [4] T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, in, ; National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2004, pp. Medium: ED; Size: 76 pp. pages.
- [5] M.L. Tulchinsky, J.R. Briggs, *One-Pot Synthesis of Alkyl 4-Alkoxy-pentanoates by Esterification and Reductive Etherification of Levulinic Acid in Alcoholic Solutions*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4 (2016) 4089-4093.
- [6] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*, Chemical Reviews, 107 (2007) 2411-2502.
- [7] A.J.A.v. Maris, W.N. Konings, J.P.v. Dijken, J.T. Pronk, *Microbial export of lactic and 3-hydroxypropanoic acid: implications for industrial fermentation processes*, Metabolic Engineering, 6 (2004) 245-255.
- [8] I.T. Horváth, H. Mehdi, V. Fábos, L. Boda, L.T. Mika,  *$\gamma$ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals*, Green Chemistry, 10 (2008) 238-242.
- [9] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass*, Green Chemistry, 15 (2013) 584-595.
- [10] F. Buccioli, S. Tabasso, G. Grillo, F. Menegazzo, M. Signoretto, M. Manzoli, G. Cravotto, *Boosting levulinic acid hydrogenation to value-added 1,4-pentanediol using microwave-assisted gold catalysis*, Journal of Catalysis, 380 (2019) 267-277.
- [11] D. Sun, T. Saito, Y. Yamada, X. Chen, S. Sato, *Hydrogenation of  $\gamma$ -valerolactone to 1,4-pentanediol in a continuous flow reactor*, Applied Catalysis A: General, 542 (2017) 289-295.
- [12] V. Flores-Velázquez, G.E. Córdova-Pérez, A.A. Silahua-Pavón, J.G. Torres-Torres, U. Sierra, S. Fernández, S. Godavarthi, F. Ortiz-Chi, C.G. Espinosa-González, *Cellulose obtained from banana plant waste for catalytic production of 5-HMF: Effect of grinding on the cellulose properties*, Fuel, 265 (2020) 116857.
- [13] R. Xu, K. Liu, H. Du, H. Liu, X. Cao, X. Zhao, G. Qu, X. Li, B. Li, C. Si, *Falling Leaves Return to Their Roots: A Review on the Preparation of  $\gamma$ -Valerolactone from*

- Lignocellulose and Its Application in the Conversion of Lignocellulose*, ChemSusChem, 13 (2020) 6461-6476.
- [14] D. Hayes, S. Fitzpatrick, M. Hayes, J. Ross, *The Biofine Process@ Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks*, in, 2008.
- [15] G. Morales, J.A. Melero, J. Iglesias, M. Paniagua, C. López-Aguado, *From levulinic acid biorefineries to  $\gamma$ -valerolactone (GVL) using a bi-functional Zr-Al-Beta catalyst*, Reaction Chemistry & Engineering, 4 (2019) 1834-1843.
- [16] X. Tang, Y. Sun, X. Zeng, T. Lei, H. Li, L. Lin, *Chapter 7 -  $\gamma$ -Valerolactone—an excellent solvent and a promising building block*, in: S. Saravanamurugan, A. Pandey, H. Li, A. Riisager (Eds.) Biomass, Biofuels, Biochemicals, Elsevier, 2020, pp. 199-226.
- [17] A. Osatiashtiani, A.F. Lee, K. Wilson, *Recent advances in the production of  $\gamma$ -valerolactone from biomass-derived feedstocks via heterogeneous catalytic transfer hydrogenation*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 92 (2017) 1125-1135.
- [18] Z. Zhang, *Synthesis of  $\gamma$ -Valerolactone from Carbohydrates and its Applications*, ChemSusChem, 9 (2016) 156-171.
- [19] Z. Yu, X. Lu, J. Xiong, N. Ji, *Transformation of Levulinic Acid to Valeric Biofuels: A Review on Heterogeneous Bifunctional Catalytic Systems*, ChemSusChem, 12 (2019) 3915-3930.
- [20] Z. Yu, X. Lu, H. Bai, J. Xiong, W. Feng, N. Ji, *Effects of Solid Acid Supports on the Bifunctional Catalysis of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone: Catalytic Activity and Stability*, Chemistry – An Asian Journal, 15 (2020) 1182-1201.
- [21] T.J. Bruno, A. Wolk, A. Naydich, *Composition-Explicit Distillation Curves for Mixtures of Gasoline with Four-Carbon Alcohols (Butanols)*, Energy & Fuels, 23 (2009) 2295-2306.
- [22] J.J. Bozell, 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, 12 (2010) 539-554.
- [23] B. Girisuta, L.P.B.M. Janssen, H.J. Heeres, *Green Chemicals: A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid*, Chemical Engineering Research and Design, 84 (2006) 339-349.
- [24] J.-P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price, *Furfural—A Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels*, ChemSusChem, 5 (2012) 150-166.
- [25] M. Otsuka, Y. Hirose, T. Kinoshita, T. Masawa, *Manufacture of levulinic acid*, in, Google Patents, 1973.
- [26] J.J. Bozell, L. Moens, D.C. Elliott, Y. Wang, G.G. Neuenschwander, S.W. Fitzpatrick, R.J. Bilski, J.L. Jarnefeld, *Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products*, Resources, Conservation and Recycling, 28 (2000) 227-239.

- [27] S.K. Maity, *Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 43 (2015) 1427-1445.
- [28] S.K. Maity, *Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 43 (2015) 1446-1466.
- [29] K. Yan, T. Lafleur, X. Wu, J. Chai, G. Wu, X. Xie, *Cascade upgrading of  $\gamma$ -valerolactone to biofuels*, Chemical Communications, 51 (2015) 6984-6987.
- [30] K. Yan, C. Jarvis, J. Gu, Y. Yan, *Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51 (2015) 986-997.
- [31] S. Kumaravel, S. Thiripuranthagan, R. Radhakrishnan, E. Erusappan, M. Durai, A. Devarajan, A. Mukannan, *Liquid Phase Esterification of Levulinic Acid into Ethyl Levulinate Over Sulphobenzylated Nanoporous Al-SBA-15 Catalyst*, Journal of nanoscience and nanotechnology, 19 (2019) 6965-6977.
- [32] J.J. Bozell, M.K. Patel, *Feedstocks for the Future: Renewables for the Production of Chemicals and Materials*, ACS Publications, 2006.
- [33] L.E. Manzer, *Catalytic synthesis of  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer*, Applied Catalysis A: General, 272 (2004) 249-256.
- [34] J.C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J.A. Dumesic, *Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone*, Green Chemistry, 12 (2010) 574-577.
- [35] J.E. Holladay, J.F. White, J.J. Bozell, D. Johnson, *Top value-added chemicals from biomass-Volume II—Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin*, in: Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US), 2007.
- [36] T.J. Malu, K. Manikandan, K.K. Cheralathan, *Chapter 6 - Levulinic acid—a potential keto acid for producing biofuels and chemicals*, in: S. Saravanamurugan, A. Pandey, H. Li, A. Riisager (Eds.) Biomass, Biofuels, Biochemicals, Elsevier, 2020, pp. 171-197.
- [37] M.P. Negus, A.C. Mansfield, N.E. Leadbeater, *The preparation of ethyl levulinate facilitated by flow processing: The catalyzed and uncatalyzed esterification of levulinic acid*, Journal of Flow Chemistry JFChem, 5 (2015) 148-150.
- [38] E.I. Gürbüz, D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Reactive Extraction of Levulinate Esters and Conversion to  $\gamma$ -Valerolactone for Production of Liquid Fuels*, ChemSusChem, 4 (2011) 357-361.
- [39] K. Yan, G. Wu, J. Wen, A. Chen, *One-step synthesis of mesoporous H4SiW12O40-SiO2 catalysts for the production of methyl and ethyl levulinate biodiesel*, Catalysis Communications, 34 (2013) 58-63.
- [40] S. Saravanamurugan, A. Riisager, *Solid acid catalysed formation of ethyl levulinate and ethyl glucopyranoside from mono- and disaccharides*, Catalysis Communications, 17 (2012) 71-75.

- [41] K.Y. Nandiwale, V.V. Bokade, *Environmentally benign catalytic process for esterification of renewable levulinic acid to various alkyl levulinates biodiesel*, Environmental Progress & Sustainable Energy, 34 (2015) 795-801.
- [42] K. Manikandan, K. Cheralathan, *Heteropoly acid supported on silicalite- 1 possessing*, J. Am. Chem. Soc, 131 (2009) 9715-9721.
- [43] E. Siva Sankar, V. Mohan, M. Suresh, G. Saidulu, B. David Raju, K.S. Rama Rao, *Vapor phase esterification of levulinic acid over ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 catalyst*, Catalysis Communications, 75 (2016) 1-5.
- [44] N.A.S. Ramli, D. Sivasubramaniam, N.A.S. Amin, *Esterification of Levulinic Acid Using ZrO<sub>2</sub>-Supported Phosphotungstic Acid Catalyst for Ethyl Levulinate Production*, BioEnergy Research, 10 (2017) 1105-1116.
- [45] R. Le Van Mao, Q. Zhao, G. Dima, D. Petraccone, *New process for the acid-catalyzed conversion of cellulosic biomass (AC3B) into alkyl levulinates and other esters using a unique one-pot system of reaction and product extraction*, Catalysis letters, 141 (2011) 271-276.
- [46] Texaco/NYSERDA/Biofine, *Ethyl Levulinate D-975 Diesel Additive Test Program*, in, Glenham New York, 2000.
- [47] H. Mehdi, V. Fábos, R. Tuba, A. Bodor, L.T. Mika, I.T. Horváth, *Integration of homogeneous and heterogeneous catalytic processes for a multi-step conversion of biomass: from sucrose to levulinic acid,  $\gamma$ -valerolactone, 1, 4-pentanediol, 2-methyl-tetrahydrofuran, and alkanes*, Topics in Catalysis, 48 (2008) 49-54.
- [48] R. Palkovits, *Pentenoic Acid Pathways for Cellulosic Biofuels*, Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010) 4336-4338.
- [49] Z. Yi, D. Hu, H. Xu, Z. Wu, M. Zhang, K. Yan, *Metal regulating the highly selective synthesis of gamma-valerolactone and valeric biofuels from biomass-derived levulinic acid*, Fuel, 259 (2020) 116208.
- [50] N. Ahmad, N. Ahmad, U. Ahmed, *Process design and techno-economic evaluation for the production of platform chemical for hydrocarbon fuels from lignocellulosic biomass using biomass-derived  $\gamma$ -valerolactone*, Renewable Energy, 161 (2020) 750-755.
- [51] D. Fegyverneki, L. Orha, G. Láng, I.T. Horváth, *Gamma-valerolactone-based solvents*, Tetrahedron, 66 (2010) 1078-1081.
- [52] A.M.R. Galletti, C. Antonetti, V. De Luise, M. Martinelli, *A sustainable process for the production of  $\gamma$ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid*, Green Chemistry, 14 (2012) 688-694.
- [53] J.M. Tukacs, B. Fridrich, G. Dibó, E. Székely, L.T. Mika, *Direct asymmetric reduction of levulinic acid to gamma-valerolactone: synthesis of a chiral platform molecule*, Green Chemistry, 17 (2015) 5189-5195.
- [54] Z.-p. Yan, L. Lin, S. Liu, *Synthesis of  $\gamma$ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over Ru/C catalyst*, Energy & Fuels, 23 (2009) 3853-3858.

- [55] O.A. Abdelrahman, A. Heyden, J.Q. Bond, *Analysis of Kinetics and Reaction Pathways in the Aqueous-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid To Form  $\gamma$ -Valerolactone over Ru/C*, ACS Catalysis, 4 (2014) 1171-1181.
- [56] L. Qi, I.T. Horváth, *Catalytic Conversion of Fructose to  $\gamma$ -Valerolactone in  $\gamma$ -Valerolactone*, ACS Catalysis, 2 (2012) 2247-2249.
- [57] J.C. Serrano-Ruiz, R.M. West, J.A. Dumesic, *Catalytic conversion of renewable biomass resources to fuels and chemicals*, Annu Rev Chem Biomol Eng, 1 (2010) 79-100.
- [58] A.M. Hengne, B.S. Kadu, N.S. Biradar, R.C. Chikate, C.V. Rode, *Transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over supported Ni catalysts*, RSC Advances, 6 (2016) 59753-59761.
- [59] A.S. Piskun, H.H. van de Bovenkamp, C.B. Rasrendra, J.G.M. Winkelman, H.J. Heeres, *Kinetic modeling of levulinic acid hydrogenation to  $\gamma$ -valerolactone in water using a carbon supported Ru catalyst*, Applied Catalysis A: General, 525 (2016) 158-167.
- [60] P.P. Upare, J.-M. Lee, D.W. Hwang, S.B. Halligudi, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, *Selective hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 17 (2011) 287-292.
- [61] R. Cao, J. Xin, Z. Zhang, Z. Liu, X. Lu, B. Ren, S. Zhang, *Efficient Conversion of  $\alpha$ -Angelica Lactone into  $\gamma$ -Valerolactone with Ionic Liquids at Room Temperature*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2 (2014) 902-909.
- [62] M. Grilc, B. Likozar, *Levulinic acid hydrodeoxygenation, decarboxylation and oligmerization over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to bio-based value-added chemicals: Modelling of mass transfer, thermodynamics and micro-kinetics*, Chemical Engineering Journal, 330 (2017) 383-397.
- [63] S.S.R. Gupta, M.L. Kantam, *Selective hydrogenation of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst*, Catalysis Today, 309 (2018) 189-194.
- [64] J. Feng, X. Gu, Y. Xue, Y. Han, X. Lu, *Production of  $\gamma$ -valerolactone from levulinic acid over a Ru/C catalyst using formic acid as the sole hydrogen source*, Science of The Total Environment, 633 (2018) 426-432.
- [65] K. Yan, J. Liao, X. Wu, X. Xie, *A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid*, RSC Advances, 3 (2013) 3853-3856.
- [66] M. Sudhakar, V.V. Kumar, G. Naresh, M.L. Kantam, S.K. Bhargava, A. Venugopal, *Vapor phase hydrogenation of aqueous levulinic acid over hydroxyapatite supported metal (M=Pd, Pt, Ru, Cu, Ni) catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 180 (2016) 113-120.
- [67] A. Villa, M. Schiavoni, C.E. Chan-Thaw, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai, K.L. More, G.M. Veith, L. Prati, *Acid-functionalized mesoporous carbon: An efficient*

support for ruthenium-catalyzed  $\gamma$ -valerolactone production, *ChemSusChem*, 8 (2015).

[68] L.E. Manzer, *Catalytic synthesis of  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer*, *Applied Catalysis A: General*, 272 (2004) 249-256.

[69] K. Yan, A. Chen, *Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu-Cr catalyst*, *Energy*, 58 (2013) 357-363.

[70] K.-i. Shimizu, S. Kanno, K. Kon, *Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone by Ni and MoO<sub>x</sub> co-loaded carbon catalysts*, *Green Chemistry*, 16 (2014) 3899-3903.

[71] M. Selva, M. Gottardo, A. Perosa, *Upgrade of biomass-derived levulinic acid via Ru/C-catalyzed hydrogenation to  $\gamma$ -valerolactone in aqueous-organic-ionic liquids multiphase systems*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2012) 180-189.

[72] J.N. Putro, A. Kurniawan, F.E. Soetaredjo, S.-Y. Lin, Y.-H. Ju, S. Ismadi, *Production of gamma-valerolactone from sugarcane bagasse over TiO<sub>2</sub>-supported platinum and acid-activated bentonite as a co-catalyst*, *RSC Advances*, 5 (2015) 41285-41299.

[73] R. Wang, L. Chen, X. Zhang, Q. Zhang, Y. Li, C. Wang, L. Ma, *Conversion of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst under mild conditions*, *RSC Advances*, 8 (2018) 40989-40995.

[74] Y. Zhang, C. Chen, W. Gong, J. Song, H. Zhang, Y. Zhang, G. Wang, H. Zhao, *Self-assembled Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts by a facile redox approach for high-efficiency hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone*, *Catalysis Communications*, 93 (2017) 10-14.

[75] K. Mustafin, F. Cárdenas-Lizana, M.A. Keane, *Continuous gas phase catalytic transformation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over supported Au catalysts*, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92 (2017) 2221-2228.

[76] M. Nemanashi, J.-H. Noh, R. Meijboom, *Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone catalyzed by mesoporous supported dendrimer-derived Ru and Pt catalysts: An alternative method for the production of renewable biofuels*, *Applied Catalysis A: General*, 550 (2018) 77-89.

[77] J. Wang, Y. Wang, X. Tong, Y. Wang, G. Jin, X. Guo, *Highly active Ir/SiC catalyst for aqueous hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone*, *Catalysis Communications*, 139 (2020) 105971.

[78] A. Hengne, N. Biradar, C. Rode, *Surface species of supported ruthenium catalysts in selective hydrogenation of levulinic esters for bio-refinery application*, *Catalysis letters*, 142 (2012) 779-787.

[79] R.A. Bourne, J.G. Stevens, J. Ke, M. Poliakoff, *Maximising opportunities in supercritical chemistry: the continuous conversion of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone in CO<sub>2</sub>*, *Chemical Communications*, (2007) 4632-4634.

- [80] J.-P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, *Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels*, Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010) 4479-4483.
- [81] J. Tan, J. Cui, G. Ding, T. Deng, Y. Zhu, Y.-w. Li, *Efficient aqueous hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over a highly active and stable ruthenium catalyst*, Catalysis Science & Technology, 6 (2016) 1469-1475.
- [82] X.L. Du, L. He, S. Zhao, Y.M. Liu, Y. Cao, H.Y. He, K.N. Fan, *Hydrogen-Independent reductive transformation of carbohydrate biomass into  $\gamma$ -valerolactone and pyrrolidone derivatives with supported gold catalysts*, Angewandte Chemie, 123 (2011) 7961-7965.
- [83] H. Li, Z. Fang, R.L. Smith Jr, S. Yang, *Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials*, Progress in Energy and Combustion Science, 55 (2016) 98-194.
- [84] M. Chia, J.A. Dumesic, *Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to  $\gamma$ -valerolactone over metal oxide catalysts*, Chemical Communications, 47 (2011) 12233-12235.
- [85] H. Li, Z. Fang, R.L. Smith, S. Yang, *Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials*, Progress in Energy and Combustion Science, 55 (2016) 98-194.
- [86] B. Malleshram, P. Sudarsanam, B. Venkata Shiva Reddy, B. Govinda Rao, B.M. Reddy, *Nanostructured Nickel/Silica Catalysts for Continuous Flow Conversion of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone*, ACS Omega, 3 (2018) 16839-16849.
- [87] J. Fu, D. Sheng, X. Lu, *Hydrogenation of Levulinic Acid over Nickel Catalysts Supported on Aluminum Oxide to Prepare  $\gamma$ -Valerolactone*, Catalysts, 6 (2016) 6.
- [88] J.A. Stickney, S.L. Sager, J.R. Clarkson, L.A. Smith, B.J. Locey, M.J. Bock, R. Hartung, S.F. Olp, *An updated evaluation of the carcinogenic potential of 1,4-dioxane*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 38 (2003) 183-195.
- [89] K. Jiang, D. Sheng, Z. Zhang, J. Fu, Z. Hou, X. Lu, *Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone in dioxane over mixed MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni catalyst*, Catalysis Today, 274 (2016) 55-59.
- [90] J. Lv, Z. Rong, Y. Wang, J. Xiu, Y. Wang, J. Qu, *Highly efficient conversion of biomass-derived levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone over Ni/MgO catalyst*, RSC Advances, 5 (2015) 72037-72045.
- [91] A.M. Hengne, C.V. Rode, *Cu–ZrO<sub>2</sub> nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to  $\gamma$ -valerolactone*, Green Chemistry, 14 (2012) 1064-1072.
- [92] M.G. Al-Shaal, W.R.H. Wright, R. Palkovits, *Exploring the ruthenium catalysed synthesis of  $\gamma$ -valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions*, Green Chemistry, 14 (2012) 1260-1263.
- [93] C.N. Hamelinck, A.P.C. Faaij, *Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass*, Journal of Power Sources, 111 (2002) 1-22.

- [94] S.T. Yong, C.W. Ooi, S.P. Chai, X.S. Wu, *Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes*, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 9541-9552.
- [95] S.S. Enumula, V.R.B. Gurram, R.R. Chada, D.R. Burri, S.R.R. Kamaraju, *Clean synthesis of alkyl levulinates from levulinic acid over one pot synthesized WO<sub>3</sub>-SBA-16 catalyst*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 426 (2017) 30-38.
- [96] V.V. Kumar, G. Naresh, S. Deepa, P.G. Bhavani, M. Nagaraju, M. Sudhakar, K.V.R. Chary, J. Tardio, S.K. Bhargava, A. Venugopal, *Influence of W on the reduction behaviour and Brønsted acidity of Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst in the hydrogenation of levulinic acid to valeric acid: Pyridine adsorbed DRIFTS study*, Applied Catalysis A: General, 531 (2017) 169-176.
- [97] D. Prat, A. Wells, J. Hayler, H. Sneddon, C.R. McElroy, S. Abou-Shehada, P.J. Dunn, *CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents*, Green Chemistry, 18 (2016) 288-296.
- [98] X. Tang, Z. Li, X. Zeng, Y. Jiang, S. Liu, T. Lei, Y. Sun, L. Lin, *In Situ Catalytic Hydrogenation of Biomass-Derived Methyl Levulinate to  $\gamma$ -Valerolactone in Methanol*, ChemSusChem, 8 (2015) 1601-1607.
- [99] L. Peng, L. Lin, H. Li, Q. Yang, *Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts*, Applied Energy, 88 (2011) 4590-4596.
- [100] X. Tang, Y. Sun, X. Zeng, W. Hao, L. Lin, S. Liu, *Novel process for the extraction of ethyl levulinate by toluene with less humins from the ethanolysis products of carbohydrates*, Energy & Fuels, 28 (2014) 4251-4255.
- [101] H. Singh, N. Iyengar, R. Yadav, A. Rai, A.K. Sinha, *Facile conversion of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone using a high surface area magnetically separable Ni/NiO catalyst*, Sustainable Energy & Fuels, 2 (2018) 1699-1706.
- [102] M. Mafokoane, J. Seguel, R. García, J.N. Díaz de León, C. Sepúlveda, N. Escalona, *Conversion of levulinic acid using CuO/WO<sub>3</sub>(x)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*, Catalysis Today, (2020).
- [103] W. Luo, U. Deka, A.M. Beale, E.R.H. van Eck, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, *Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability*, Journal of Catalysis, 301 (2013) 175-186.
- [104] J.H. Kwak, D. Mei, C.H.F. Peden, R. Rousseau, J. Szanyi, *(100) facets of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Active Surfaces for Alcohol Dehydration Reactions*, Catalysis Letters, 141 (2011) 649-655.
- [105] M. Shokrollahi Yancheshmeh, O. Alizadeh Sahraei, M. Aissaoui, M.C. Iliuta, *A novel synthesis of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel from a Ni-Al mixed-metal alkoxide as a highly efficient catalyst for hydrogen production by glycerol steam reforming*, Applied Catalysis B: Environmental, 265 (2020) 118535.

- [106] Q. Zhang, T. Wu, P. Zhang, R. Qi, R. Huang, X. Song, L. Gao, *Facile synthesis of hollow hierarchical Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites for methane dry reforming catalysis*, RSC Advances, 4 (2014) 51184-51193.
- [107] K. Hengst, D.A.J.M. Ligthart, D.E. Doronkin, K.M. Walter, W. Kleist, E.J.M. Hensen, J.-D. Grunwaldt, *Continuous Synthesis of  $\gamma$ -Valerolactone in a Trickle-Bed Reactor over Supported Nickel Catalysts*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 56 (2017) 2680-2689.
- [108] M. Kondeboina, S.S. Enumula, K.S. Reddy, P. Challa, D.R. Burri, S.R.R. Kamaraju, *Bimetallic Ni-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for vapour phase production of  $\gamma$ -valerolactone: Deactivation studies and feedstock selection*, Fuel, 285 (2021) 119094.
- [109] A. Primo, P. Concepción, A. Corma, *Synergy between the metal nanoparticles and the support for the hydrogenation of functionalized carboxylic acids to diols on Ru/TiO<sub>2</sub>*, Chemical Communications, 47 (2011) 3613-3615.
- [110] S. Dutta, I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang, Y.H. Ng, Y.S. Ok, J. Sherwood, J.H. Clark, *Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review*, Chemical Engineering Journal, 372 (2019) 992-1006.
- [111] L. Yan, Q. Yao, Y. Fu, *Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals*, Green Chemistry, 19 (2017) 5527-5547.
- [112] K.-i. Tominaga, A. Mori, Y. Fukushima, S. Shimada, K. Sato, *Mixed-acid systems for the catalytic synthesis of methyl levulinate from cellulose*, Green Chemistry, 13 (2011) 810-812.
- [113] Z. Rong, Z. Sun, L. Wang, J. Lv, Y. Wang, Y. Wang, *Efficient Conversion of Levulinic Acid into  $\gamma$ -Valerolactone over Raney Ni Catalyst Prepared from Melt-quenching Alloy*, Catalysis Letters, 144 (2014) 1766-1771.
- [114] F. Li, L.J. France, Z. Cai, Y. Li, S. Liu, H. Lou, J. Long, X. Li, *Catalytic transfer hydrogenation of butyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone over zirconium phosphates with adjustable Lewis and Brønsted acid sites*, Applied Catalysis B: Environmental, 214 (2017) 67-77.
- [115] K. Hengst, M. Schubert, H.W.P. Carvalho, C. Lu, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt, *Synthesis of  $\gamma$ -valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts*, Applied Catalysis A: General, 502 (2015) 18-26.
- [116] S. Liu, G. Fan, L. Yang, F. Li, *Highly efficient transformation of  $\gamma$ -valerolactone to valerate esters over structure-controlled copper/zirconia catalysts prepared via a reduction-oxidation route*, Applied Catalysis A: General, 543 (2017) 180-188.
- [117] N. Scotti, M. Dangate, A. Gervasini, C. Evangelisti, N. Ravasio, F. Zaccheria, *Unraveling the role of low coordination sites in a Cu metal nanoparticle: a step toward the selective synthesis of second generation biofuels*, Acs Catalysis, 4 (2014) 2818-2826.

- [118] L. Atanda, A. Silahua, S. Mukundan, A. Shrotri, G. Torres-Torres, J. Beltramini, *Catalytic behaviour of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> binary oxide synthesized by sol-gel process for glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural*, RSC Advances, 5 (2015) 80346-80352.
- [119] A.A. Silahua-Pavón, C.G. Espinosa-González, F. Ortiz-Chi, J.G. Pacheco-Sosa, H. Pérez-Vidal, J.C. Arévalo-Pérez, S. Godavarthi, J.G. Torres-Torres, *Production of 5-HMF from glucose using TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effect of the sol-gel synthesis additive*, Catalysis Communications, 129 (2019) 105723.
- [120] G.E. Córdova-Pérez, G. Torres-Torres, F. Ortiz-Chi, S. Godavarthi, A.A. Silahua-Pavón, A. Izquierdo-Colorado, P. Da Costa, N. Hernández-Como, M. Aleman, C.G. Espinosa-González, *Effect of Acid-Basic Sites Ratio on the Catalytic Activity to Obtain 5-HMF from Glucose Using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-W Catalysts*, ChemistrySelect, 3 (2018) 12854-12864.
- [121] J. Guo, S. Zhu, Y. Cen, Z. Qin, J. Wang, W. Fan, *Ordered mesoporous Nb-W oxides for the conversion of glucose to fructose, mannose and 5-hydroxymethylfurfural*, Applied Catalysis B: Environmental, 200 (2017) 611-619.
- [122] G. Raveendra, M. Surendar, P.S. Sai Prasad, *Selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> catalysts*, New Journal of Chemistry, 41 (2017) 8520-8529.
- [123] R. Weng, Z. Yu, J. Xiong, X. Lu, *Effects of water in the heterogeneous catalytic valorization of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone and its derivatives*, Green Chemistry, 22 (2020) 3013-3027.
- [124] P.S. Nigam, A. Singh, *Production of liquid biofuels from renewable resources*, Progress in energy and combustion science, 37 (2011) 52-68.
- [125] J.Q. Bond, D.M. Alonso, D. Wang, R.M. West, J.A. Dumesic, *Integrated catalytic conversion of  $\gamma$ -valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels*, Science, 327 (2010) 1110-1114.
- [126] C. Rodríguez-Martínez, Á.E. García-Domínguez, F. Guerrero-Robles, R.O. Saavedra-Díaz, G. Torres-Torres, C. Felipe, R. Ojeda-López, A. Silahua-Pavón, A. Cervantes-Urbe, *Synthesis of Supported Metal Nanoparticles (Au/TiO<sub>2</sub>) by the Suspension Impregnation Method*, Journal of Composites Science, 4 (2020) 89.
- [127] J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Dominguez, I. Schiftef, G. Espinosa, *Preparation of platinum-gold bimetallic catalysts by redox reactions*, Applied Catalysis A: General, 116 (1994) 179-186.
- [128] J. Gangwar, B.K. Gupta, S.K. Tripathi, A.K. Srivastava, *Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphogenesis*, Nanoscale, 7 (2015) 13313-13344.
- [129] T. Raguram, K.S. Rajni, *Synthesis and analysing the structural, optical, morphological, photocatalytic and magnetic properties of TiO<sub>2</sub> and doped (Ni and Cu) TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel technique*, Applied Physics A, 125 (2019) 288.

- [130] B. J. S. M.G, *Chitosan-doped-hybrid/TiO<sub>2</sub> nanocomposite based sol-gel coating for the corrosion resistance of aluminum metal in 3.5% NaCl medium*, International Journal of Biological Macromolecules, 104 (2017) 1730-1739.
- [131] U.O. Akkaya Arer, F.Z. Tepehan, *Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> ratio on the structural and optical properties of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite films produced by sol gel method*, Composites Part B: Engineering, 58 (2014) 147-151.
- [132] J. Gangwar, B.K. Gupta, S.K. Tripathi, A.K. Srivastava, *Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphogenesis*, Nanoscale, 7 (2015) 13313-13344.
- [133] M. Ashokkumar, S. Muthukumar, *Microstructure, optical and FTIR studies of Ni, Cu co-doped ZnO nanoparticles by co-precipitation method*, Optical Materials, 37 (2014) 671-678.
- [134] D.C.L. Vasconcelos, E.H.M. Nunes, W.L. Vasconcelos, *AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films*, Journal of Non-Crystalline Solids, 358 (2012) 1374-1379.
- [135] T. Klimova, Y. Huerta, M.L. Rojas Cervantes, R.M. Martin Aranda, J. Ramírez, *Control of porosity and surface area in TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides supports by means of ammonium carbonate*, in: G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs, P. Grange (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1995, pp. 411-420.
- [136] J. Escobar, J.A. De los Reyes, T. Viveros, *Influence of the Synthesis Additive on the Textural and Structural Characteristics of Sol-Gel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 39 (2000) 666-672.
- [137] M.J. Muñoz-Aguado, M. Gregorkiewitz, A. Larbot, *Sol-gel synthesis of the binary oxide (Zr,Ti)O<sub>2</sub> from the alkoxides and acetic acid in alcoholic medium*, Materials Research Bulletin, 27 (1992) 87-97.
- [138] K. Bernal Ramos, G. Clavel, C. Marichy, W. Cabrera, N. Pinna, Y.J. Chabal, *In Situ Infrared Spectroscopic Study of Atomic Layer-Deposited TiO<sub>2</sub> Thin Films by Nonaqueous Routes*, Chemistry of Materials, 25 (2013) 1706-1712.
- [139] M.T. Colomer, *Straightforward synthesis of Ti-doped YSZ gels by chemical modification of the precursors alkoxides*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 67 (2013).
- [140] S.M. Patil, S.P. Deshmukh, K.V. More, V.B. Shevale, S.B. Mullani, A.G. Dhodamani, S.D. Delekar, *Sulfated TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanocomposite: An efficient photocatalyst for degradation of Congo red and methyl red dyes under visible light irradiation*, Materials Chemistry and Physics, 225 (2019) 247-255.
- [141] G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, F. Bregani, *Characterization of tungsta-titania catalysts*, Langmuir, 8 (1992) 1744-1749.
- [142] G. Busca, J.C. Lavalley, *Use of overtone bands to monitor the state of the catalyst active phases during infrared studies of adsorption and catalytic reactions*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 42 (1986) 443-445.

- [143] S. Aghamohammadi, M. Haghghi, M. Maleki, N. Rahemi, *Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion*, Molecular Catalysis, 431 (2017) 39-48.
- [144] F. Mehmood, J. Iqbal, M. Ismail, A. Mehmood, *Ni doped WO<sub>3</sub> nanoplates: An excellent photocatalyst and novel nanomaterial for enhanced anticancer activities*, Journal of Alloys and Compounds, 746 (2018) 729-738.
- [145] E. Zhecheva, R. Stoyanova, S. Ivanova, V. Nikolov, *On the preparation of nanosized Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> by a precipitation method*, Solid State Sciences, 12 (2010) 2010-2014.
- [146] H. Khan, M.G. Rigamonti, G.S. Patience, D.C. Boffito, *Spray dried TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark*, Applied Catalysis B: Environmental, 226 (2018) 311-323.
- [147] M. Chaudhary, P.-f. Shen, S.-m. Chang, *The roles of phosphate and tungstate species in surface acidities of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> binary oxides – A comparison study*, Applied Surface Science, 440 (2018) 369-377.
- [148] S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell, N.C. Dispenziere, *Laser Raman characterization of tungsten oxide supported on alumina: Influence of calcination temperatures*, Journal of Catalysis, 92 (1985) 1-10.
- [149] R. Obeso-Estrella, J.L.G. Fierro, J.N.D. de León, S. Fuentes, G. Alonso-Nuñez, E. Lugo-Medina, B. Pawelec, T.A. Zepeda, *Effect of partial Mo substitution by W on HDS activity using sulfide CoMoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts*, Fuel, 233 (2018) 644-657.
- [150] H. Khan, M. Rigamonti, G. Patience, D. Boffito, *Spray Dried TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Heterostructure for Photocatalytic Applications with Residual Activity in the Dark*, 2017.
- [151] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, G. Busca, *A Vibrational and Spectroscopic Study of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Precursors*, Langmuir, 14 (1998) 630-639.
- [152] M. Daturi, G. Busca, M.M. Borel, A. Leclaire, P. Piaggio, *Vibrational and XRD Study of the System CdWO<sub>4</sub>-CdMoO<sub>4</sub>*, The Journal of Physical Chemistry B, 101 (1997) 4358-4369.
- [153] A.E. Cruz-Perez, A. Guevara-Lara, J.P. Morales-Ceron, A. Alvarez-Hernandez, J.A.d.I. Reyes, L. Massin, C. Geantet, M. Vrinat, *Ni and W interactions in the oxide and sulfide states on an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> support and their effects on dibenzothiophene hydrodesulfurization*, Catalysis Today, 172 (2011) 203-208.
- [154] J.N. Díaz de León, M. Picquart, M. Villarroel, M. Vrinat, F.J. Gil Llambias, F. Murrieta, J.A. de los Reyes, *Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 323 (2010) 1-6.
- [155] G.D. Panagiotou, T. Petsi, K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *The interfacial chemistry of the impregnation step involved in the preparation of tungsten(VI) supported titania catalysts*, Journal of Catalysis, 262 (2009) 266-279.

- [156] S. Chen, L. Zeng, H. Tian, X. Li, J. Gong, *Enhanced Lattice Oxygen Reactivity over Ni-Modified WO<sub>3</sub>-Based Redox Catalysts for Chemical Looping Partial Oxidation of Methane*, ACS Catalysis, 7 (2017) 3548-3559.
- [157] J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, *Characterization and Hydrodesulfurization Activity of W-Based Catalysts Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Mixed Oxides*, Journal of Catalysis, 170 (1997) 108-122.
- [158] M.M. Ostromecki, L.J. Burcham, I.E. Wachs, N. Ramani, J.G. Ekerdt, *The influence of metal oxide additives on the molecular structures of surface tungsten oxide species on alumina: I. Ambient conditions*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 132 (1998) 43-57.
- [159] D. Salinas, C. Sepulveda, N. Escalona, G. Pecchi, *Environmentally friendly heterogeneous sol-gel La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides for transesterification reaction*, Chemical Papers, 72 (2018) 2353-2362.
- [160] S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell, *Relative raman cross-sections of tungsten oxides: [WO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]*, Journal of Catalysis, 90 (1984) 150-155.
- [161] F.M.C. Batista, F.A. La Porta, L. Gracia, E. Cerdeiras, L. Mestres, M. Siu Li, N.C. Batista, J. Andrés, E. Longo, L.S. Cavalcante, *A joint experimental and theoretical study on the electronic structure and photoluminescence properties of Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> powders*, Journal of Molecular Structure, 1081 (2015) 381-388.
- [162] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure and Applied Chemistry, 87 (2015) 1051-1069.
- [163] A. Benoit, I. Paramasivam, Y.C. Nah, P. Roy, P. Schmuki, *Decoration of TiO<sub>2</sub> nanotube layers with WO<sub>3</sub> nanocrystals for high-electrochromic activity*, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 728-732.
- [164] L. Mohrhusen, K. Al-Shamery, *Conversion of methanol on rutile TiO<sub>2</sub> (110) and tungsten oxide clusters: 1. population of defect-dependent thermal reaction pathways*, Physical Chemistry Chemical Physics, 23 (2021) 12137-12147.
- [165] I.J. Kuo, N. Suzuki, Y. Yamauchi, K.C.W. Wu, *Cellulose-to-HMF conversion using crystalline mesoporous titania and zirconia nanocatalysts in ionic liquid systems*, RSC Advances, 3 (2013) 2028-2034.
- [166] F. Zhao, L. Yi, R. Deng, K. You, J. Song, J. Jian, P. Liu, Q. Ai, H.a. Luo, *Supported WO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as bifunctional catalyst for liquid-phase highly selective oxidation of cyclohexylamine to cyclohexanone oxime under solvent-free conditions*, Molecular Catalysis, 475 (2019) 110494.
- [167] C. Wang, Y. Li, P. Qiu, L. Duan, W. Bi, Y. Chen, D. Guo, Y. Liu, W. Luo, Y. Deng, *Controllable synthesis of highly crystallized mesoporous TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> heterojunctions for acetone gas sensing*, Chinese Chemical Letters, 31 (2020) 1119-1123.

- [168] Y. Li, L. Wu, Y. Wang, P. Ke, J. Xu, B. Guan,  *$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with cerium to enhance electron transfer in catalytic ozonation of phenol*, Journal of Water Process Engineering, 36 (2020) 101313.
- [169] J. Livage, *The sol-gel route to advanced materials*, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publ, 1994, pp. 43-54.
- [170] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *CHAPTER 2 - Hydrolysis and Condensation I: Nonsilicates*, in: C.J. Brinker, G.W. Scherer (Eds.) Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego, 1990, pp. 20-95.
- [171] D.R. Uhlmann, D.R. Ulrich, *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, in, ARIZONA UNIV TUCSON, 1992.
- [172] M. Ahmed, M. Abdel-Messih, *Structural and nano-composite features of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared by sol-gel method*, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 2154-2159.
- [173] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D.M. Ladd, D.-K. Seo, F. Javier Garcia-Garcia, U. Häussermann, *Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of Solid State Chemistry, 217 (2014) 1-8.
- [174] S.S. Kalanur, I.-H. Yoo, H. Seo, *Fundamental investigation of Ti doped WO<sub>3</sub> photoanode and their influence on photoelectrochemical water splitting activity*, Electrochimica Acta, 254 (2017) 348-357.
- [175] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R.d. Coss, G. Oskam, *Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile*, Nanotechnology, 19 (2008) 145605.
- [176] N. Rahimi, R.A. Pax, E.M. Gray, *Review of functional titanium oxides. I: TiO<sub>2</sub> and its modifications*, Progress in Solid State Chemistry, 44 (2016) 86-105.
- [177] Y. Wei, Y. Huang, Y. Fang, Y. Zhao, D. Luo, Q. Guo, L. Fan, J. Wu, *Hollow mesoporous TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> sphere heterojunction with high visible-light-driven photocatalytic activity*, Materials Research Bulletin, 119 (2019) 110571.
- [178] A. Duan, R. Li, G. Jiang, J. Gao, Z. Zhao, G. Wan, D. Zhang, W. Huang, K.H. Chung, *Hydrodesulphurization performance of NiW/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for ultra clean diesel*, Catalysis Today, 140 (2009) 187-191.
- [179] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C. Schuit, *Chemistry of catalytic processes*, McGraw-Hill College, 1979.
- [180] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, G. Busca, *The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy*, Catalysis Letters, 56 (1998) 29-33.
- [181] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, I.J.-d. Val, M. Peñuelas-Galaz, P. Sánchez-Neri, P. Torres-Mancera, *Activity of NiW catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides: Effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT*, Catalysis Today, 107-108 (2005) 879-884.

- [182] M. Sun, T. Zhao, Z. Li, Z. Ma, J. Wang, F. Li, *Sol-gel synthesis of macro-mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> monoliths via phase separation route*, *Ceramics International*, 42 (2016) 15926-15932.
- [183] M.C. Capel-Sanchez, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, M.P. de Frutos, A.P. Polo, *Effective alkene epoxidation with dilute hydrogen peroxide on amorphous silica-supported titanium catalysts*, *Chemical Communications*, (2000) 855-856.
- [184] J. Hu, L. Wang, P. Zhang, C. Liang, G. Shao, *Construction of solid-state Z-scheme carbon-modified TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> nanofibers with enhanced photocatalytic hydrogen production*, *Journal of Power Sources*, 328 (2016) 28-36.
- [185] E.I. Ross-Medgaarden, I.E. Wachs, *Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy*, *J. Phys. Chem*, 100 (2007) 15089-15099.
- [186] K. Pan, K. Shan, S. Wei, Y. Zhao, L. Xu, J. Zhu, H.-H. Wu, *Two-step alcoholothermal synthesis and characterization of enhanced visible-light-active WO<sub>3</sub>-coated TiO<sub>2</sub> heterostructure*, *Ceramics International*, 46 (2020) 2102-2109.
- [187] M. Gondal, T. Fasasi, A. Mekki, T. Saleh, A. Ilyas, T.F. Qahtan, X. Chang, *Phase Transformation and Structural Characterization Studies of Aluminum Oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanoparticles 5. Synthesized Using an Elegant Pulsed Laser Ablation in Liquids Technique*, 2016.
- [188] T. Dascalescu, L. Todan, A. Rusu, S. Preda, C. Andronescu, D.C. Culita, C. Munteanu, M. Zaharescu, *Nanosized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> oxide powder with enhanced porosity obtained by sol-gel method*, *Revue Roumaine de Chimie*, 59 (2014) 125-134.
- [189] M. Trueba, S.P. Trasatti,  *$\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005 (2005) 3393-3403.
- [190] J. Gao, G. Wen, T. Huang, P. Tang, Q. Liu, *Effects of the composition on the structure and viscosity of the CaO-SiO<sub>2</sub>-based mold flux*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 435 (2016) 33-39.
- [191] S.G. Menon, H.C. Swart, *Microwave-assisted synthesis of blue-green NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle pigments with high near-infrared reflectance for indoor cooling*, *Journal of Alloys and Compounds*, 819 (2020) 152991.
- [192] L.V. Duong, B.J. Wood, J.T. Kloprogge, *XPS study of basic aluminum sulphate and basic aluminium nitrate*, *Materials Letters*, 59 (2005) 1932-1936.
- [193] J. Peng, L. Lai, X. Jiang, W. Jiang, B. Lai, *Catalytic ozonation of succinic acid in aqueous solution using the catalyst of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by electroless plating-calcination method*, *Separation and Purification Technology*, 195 (2018) 138-148.
- [194] B. Scheffer, J.J. Heijinga, J.A. Moulijn, *An electron spectroscopy and x-ray diffraction study of nickel oxide/alumina and nickel-oxide-tungsten trioxide/alumina catalysts*, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 4752-4759.

- [195] B.M. Reddy, B. Chowdhury, E.P. Reddy, A. Fernández, *An XPS study of dispersion and chemical state of MoO<sub>3</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> binary oxide support*, Applied Catalysis A: General, 213 (2001) 279-288.
- [196] J.L. Rodríguez, T. Poznyak, M.A. Valenzuela, H. Tiznado, I. Chairez, *Surface interactions and mechanistic studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalytic ozonation in presence of Ni/TiO<sub>2</sub>*, Chemical Engineering Journal, 222 (2013) 426-434.
- [197] P. Wauthoz, M. Ruwet, T. Machej, P. Grange, *Influence of the preparation method on the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts in selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*, Applied Catalysis, 69 (1991) 149-167.
- [198] B.M. Reddy, I. Ganesh, E.P. Reddy, *Study of Dispersion and Thermal Stability of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Catalysts by XPS and Other Techniques*, The Journal of Physical Chemistry B, 101 (1997) 1769-1774.
- [199] X. Zhao, W. Xie, Z. Deng, G. Wang, A. Cao, H. Chen, B. Yang, Z. Wang, X. Su, C. Yang, *Salt templated synthesis of NiO/TiO<sub>2</sub> supported carbon nanosheets for photocatalytic hydrogen production*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 587 (2020) 124365.
- [200] B.M. Reddy, B. Chowdhury, P.G. Smirniotis, *An XPS study of the dispersion of MoO<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides*, Applied Catalysis A: General, 211 (2001) 19-30.
- [201] L. Salvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown, D.M. Hercules, *Surface spectroscopic study of tungsten-alumina catalysts using x-ray photoelectron, ion scattering, and Raman spectroscopies*, The Journal of Physical Chemistry, 85 (1981) 3700-3707.
- [202] Y. He, Z. Wu, L. Fu, C. Li, Y. Miao, L. Cao, H. Fan, B. Zou, *Photochromism and Size Effect of WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Aqueous Sol*, Chemistry of Materials, 15 (2003) 4039-4045.
- [203] H. Guo, N. Jiang, H. Wang, N. Lu, K. Shang, J. Li, Y. Wu, *Degradation of antibiotic chloramphenicol in water by pulsed discharge plasma combined with TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composites: mechanism and degradation pathway*, Journal of Hazardous Materials, 371 (2019) 666-676.
- [204] J.-J. Li, B. Weng, S.-C. Cai, J. Chen, H.-P. Jia, Y.-J. Xu, *Efficient promotion of charge transfer and separation in hydrogenated TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> with rich surface-oxygen-vacancies for photodecomposition of gaseous toluene*, Journal of Hazardous Materials, 342 (2018) 661-669.
- [205] S. Rahimnejad, J.H. He, W. Chen, K. Wu, G.Q. Xu, *Tuning the electronic and structural properties of WO<sub>3</sub> nanocrystals by varying transition metal tungstate precursors*, RSC Advances, 4 (2014) 62423-62429.
- [206] N.N. Zurita-Mendez, G. Carbajal-De la Torre, E. Cadenas, H. Liu, M.A. Espinosa-Medina, *Synthesis and characterization of nickel aluminate nanoparticles*, Materials Research Express, 6 (2018) 015036.

- [207] Q. Zhang, T. Wu, P. Zhang, R. Qi, R. Huang, X. Song, L. Gao, *Facile Synthesis of Hollow Hierarchical Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites for Methane Dry Reforming Catalysis*, RSC Adv., 4 (2014).
- [208] G. Garbarino, P. Riani, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, G. Busca, *On the detectability limits of nickel species on NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic materials*, Applied Catalysis A: General, 525 (2016) 180-189.
- [209] J.A. Mieth, Y.J. Huang, J.A. Schwarz, *Experimental procedures to evaluate dissolution, metal ion buffering, and catalytic precursor speciation during catalyst preparation*, Journal of Colloid and Interface Science, 123 (1988) 366-379.
- [210] G. Mathankumar, P. Bharathi, M.K. Mohan, S. Harish, M. Navaneethan, J. Archana, P. Suresh, G.K. Mani, P. Dhivya, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, *Synthesis and functional properties of nanostructured Gd-doped WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composites for sensing applications*, Materials Science in Semiconductor Processing, 105 (2020) 104732.
- [211] S.S. Chan, I.E. Wachs, *In situ laser Raman spectroscopy of nickel oxide supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of Catalysis, 103 (1987) 224-227.
- [212] S. Spanou, A.I. Kontos, A. Siokou, A.G. Kontos, N. Vaenas, P. Falaras, E.A. Pavlatou, *Self cleaning behaviour of Ni/nano-TiO<sub>2</sub> metal matrix composites*, Electrochimica Acta, 105 (2013) 324-332.
- [213] J. Escobar, J. De los Reyes, T. Viveros-García, *Nickel on TiO<sub>2</sub>-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel oxides: Effect of synthesis parameters on the supported phase properties*, Applied Catalysis A: General, (2003) 151-163.
- [214] L. Ruan, H. Zhang, M. Zhou, L. Zhu, A. Pei, J. Wang, K. Yang, C. Zhang, S. Xiao, B.H. Chen, *A highly selective and efficient Pd/Ni/Ni(OH)<sub>2</sub>/C catalyst for furfural hydrogenation at low temperatures*, Molecular Catalysis, 480 (2020) 110639.
- [215] Y. Zeng, H. Ma, H. Zhang, W. Ying, D. Fang, *Highly efficient NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-free Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by solution combustion method for CO methanation*, Fuel, 137 (2014) 155-163.
- [216] M. Calvo, C. Jiménez González, B. Rivas, J. Gutiérrez-Ortiz, R. Lopez-Fonseca, *Effect of Ni/Al molar ratio on the performance of substoichiometric NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-based catalysts for partial oxidation of methane*, Applied Catalysis B: Environmental, 209 (2017).
- [217] W. Jia, Y. Chen, M. Liu, X. Liu, X. Liu, J. Yuan, X. Lu, Z. Zhu, *Effect of calcination temperature and fluorination treatment on NiF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> catalysts for dehydrofluorination of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane to synthesize trifluoroethylene*, Applied Catalysis A: General, 571 (2018).
- [218] X. Zou, Z. Rui, S. Song, H. Ji, *Enhanced methane combustion performance over NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-interface-promoted Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of Catalysis, 338 (2016) 192-201.
- [219] C. Sánchez-Trinidad, G. del Angel, G. Torres-Torres, A. Cervantes-Uribe, A.A.S. Pavón, Z. Guerra-Que, J.C. Arévalo-Pérez, F.J. Tzompantzi-Morales, *Effect*

- of the  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuAlO}_2$  Phases in Catalytic Wet Air Oxidation of ETBE and TAME using  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts, *ChemistryOpen*, 8 (2019) 1143-1150.
- [220] Y.J. Huang, J.A. Schwarz, J.R. Diehl, J.P. Baltrus, *Effect of Catalyst Preparation on Catalytic Activity: V. Chemical Structures on Nickel/Alumina Catalysts*, *Applied Catalysis*, 36 (1988) 163-175.
- [221] M. Parthibavarman, M. Karthik, S. Prabhakaran, *Facile and one step synthesis of  $\text{WO}_3$  nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst and humidity sensing material*, *Vacuum*, 155 (2018) 224-232.
- [222] B.C. Enger, R. Lødeng, J. Walmsley, A. Holmen, *Inactive aluminate spinels as precursors for design of CPO and reforming catalysts*, *Applied Catalysis A: General*, 383 (2010) 119-127.
- [223] C. Ragupathi, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, *Preparation, characterization and catalytic properties of nickel aluminate nanoparticles: A comparison between conventional and microwave method*, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21 (2017) S231-S239.
- [224] S. Gullapelli, M.S. Scurrall, D.K. Valluri, *Photocatalytic  $\text{H}_2$  production from glycerol-water mixtures over  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  composite systems*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 15031-15043.
- [225] T. Gholami, M. Salavati-Niasari, S. Varshoy, *Electrochemical hydrogen storage capacity and optical properties of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  nanocomposite synthesized by green method*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 5235-5245.
- [226] R. Prins, *Hydrogen Spillover. Facts and Fiction*, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 2714-2738.
- [227] Y. Xu, S. Wu, P. Wan, J. Sun, Z.D. Hood, *Introducing  $\text{Ti}^{3+}$  defects based on lattice distortion for enhanced visible light photoreactivity in  $\text{TiO}_2$  microspheres*, *RSC Advances*, 7 (2017) 32461-32467.
- [228] T.R. Gordon, M. Cargnello, T. Paik, F. Mangolini, R.T. Weber, P. Fornasiero, C.B. Murray, *Nonaqueous Synthesis of  $\text{TiO}_2$  Nanocrystals Using  $\text{TiF}_4$  to Engineer Morphology, Oxygen Vacancy Concentration, and Photocatalytic Activity*, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 6751-6761.
- [229] H. Tan, A. Jain, O. Voznyy, X. Lan, F.P. García de Arquer, J.Z. Fan, R. Quintero-Bermudez, M. Yuan, B. Zhang, Y. Zhao, F. Fan, P. Li, L.N. Quan, Y. Zhao, Z.-H. Lu, Z. Yang, S. Hoogland, E.H. Sargent, *Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation*, *Science*, 355 (2017) 722.
- [230] H. Khan, I.K. Swati,  *$\text{Fe}^{3+}$ -doped Anatase  $\text{TiO}_2$  with  $d-d$  Transition, Oxygen Vacancies and  $\text{Ti}^{3+}$  Centers: Synthesis, Characterization, UV-vis Photocatalytic and Mechanistic Studies*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 6619-6633.
- [231] A. Aguilar-Tapia, L. Delannoy, C. Louis, C.W. Han, V. Ortalan, R. Zanella, *Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over bimetallic  $\text{Au-Ni}/\text{TiO}_2$  catalysts*

- prepared by deposition-precipitation with urea, *Journal of Catalysis*, 344 (2016) 515-523.
- [232] J.L. Ewbank, L. Kovarik, F.Z. Diallo, C. Sievers, *Effect of metal-support interactions in Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with low metal loading for methane dry reforming*, *Applied Catalysis A: General*, 494 (2015) 57-67.
- [233] J. Zielinski, *Morphology of nickel/alumina catalysts*, *Journal of Catalysis*, 76 (1982) 157-163.
- [234] J. Gao, C. Jia, J. Li, M. Zhang, F. Gu, G. Xu, Z. Zhong, F. Su, *Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO methanation: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports calcined at different temperatures*, *Journal of energy chemistry*, 22 (2013) 919-927.
- [235] V.V. Kumar, G. Naresh, M. Sudhakar, C. Anjaneyulu, S.K. Bhargava, J. Tardio, V.K. Reddy, A.H. Padmasri, A. Venugopal, *An investigation on the influence of support type for Ni catalysed vapour phase hydrogenation of aqueous levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone*, *RSC Advances*, 6 (2016) 9872-9879.
- [236] R. Yang, X. Du, X. Zhang, H. Xin, K. Zhou, D. Li, C. Hu, *Transformation of Jatropha Oil into High-Quality Biofuel over Ni-W Bimetallic Catalysts*, *ACS Omega*, 4 (2019) 10580-10592.
- [237] W. Lin, H. Cheng, L. He, Y. Yu, F. Zhao, *High performance of Ir-promoted Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst toward the selective hydrogenation of cinnamaldehyde*, *Journal of Catalysis*, 303 (2013) 110-116.
- [238] M. Hinojosa-Reyes, V. Rodríguez-González, R. Zanella, *Gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>-Ni as catalysts for hydrogen purification via water-gas shift reaction*, *RSC Advances*, 4 (2014) 4308-4316.
- [239] V. Velisoju, G. Naresh, S. Deepa, P. Bhavani, M. Nagaraju, D.M. Sudhakar, K.V.R. Chary, J. Tardio, S. Bhargava, V. Akula, *Influence of W on the reduction behaviour and Brønsted acidity of Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst in the hydrogenation of levulinic acid to valeric acid: Pyridine adsorbed DRIFTS study*, *Applied Catalysis A: General*, 531 (2016).
- [240] M.H. Jordão, J.M. Assaf, P.A.P. Nascente, *Surface Characterization of W/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*, *MRS Proceedings*, 497 (2011) 243.
- [241] J.A. Horsley, I.E. Wachs, J.M. Brown, G.H. Via, F.D. Hardcastle, *Structure of surface tungsten oxide species in the tungsten trioxide/alumina supported oxide system from x-ray absorption near-edge spectroscopy and Raman spectroscopy*, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 4014-4020.
- [242] H. Chen, X. Zhang, J. Zhang, Q. Wang, *Tuning the decarboxylation selectivity for deoxygenation of vegetable oil over Pt-Ni bimetal catalysts via surface engineering*, *Catalysis Science & Technology*, 8 (2018) 1126-1133.
- [243] X. Yan, C. Yuan, J. Bao, S. Li, D. Qi, Q. Wang, B. Zhao, T. Hu, L. Fan, B. Fan, R. Li, F. Tao, Y.-X. Pan, *A Ni-based catalyst with enhanced Ni-support interaction for highly efficient CO methanation*, *Catalysis Science & Technology*, 8 (2018) 3474-3483.

- [244] K.V.R. Chary, P.V. Ramana Rao, V. Venkat Rao, *Catalytic functionalities of nickel supported on different polymorphs of alumina*, Catalysis Communications, 9 (2008) 886-893.
- [245] C.A.B. Crisóstomo, T.S.S. Almeida, R.R. Soares, *Towards triglycerides-based biorefineries: Hydrolysis-reforming-hydrogenation in one-pot over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts*, Catalysis Today, (2020).
- [246] M. Liao, C. Wang, E. Bu, Y. Chen, Z. Cheng, X. Luo, R. Shu, J. Wu, *Efficient hydrogen production from partial oxidation of propane over SiC doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, Energy Procedia, 158 (2019) 1772-1779.
- [247] T. Billo, F.-Y. Fu, P. Raghunath, I. Shown, W.-F. Chen, H.-T. Lien, T.-H. Shen, J.-F. Lee, T.-S. Chan, K.-Y. Huang, C.-I. Wu, M.C. Lin, J.-S. Hwang, C.-H. Lee, L.-C. Chen, K.-H. Chen, *Ni-Nanocluster Modified Black TiO<sub>2</sub> with Dual Active Sites for Selective Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction*, Small, 14 (2018) 1702928.
- [248] J. Zhou, Y. Zhang, S. Li, J. Chen, *Ni/NiO Nanocomposites with Rich Oxygen Vacancies as High-Performance Catalysts for Nitrophenol Hydrogenation*, Catalysis, 9 (2019) 944.
- [249] H. Wu, L. Guo, F. Ma, Y. Wang, W. Mo, X. Fan, H. Li, Y. Yu, I. Mian, N. Tsubaki, *Structure and surface characteristics of Fe-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogenation of 1,4-butyne diol to 1,4-butanediol in a slurry-bed reactor*, Catalysis Science & Technology, 9 (2019) 6598-6605.
- [250] W.-T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, J. Llorca, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, *Performance comparison of Ni/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production in different alcohol-water mixtures*, Journal of Catalysis, 367 (2018) 27-42.
- [251] J.C. Rodríguez, T. Viveros, A. Monzón, *Deactivation by sintering and coking of Sol-Gel NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> hydrogenation catalysts*, in: C.H. Bartholomew, G.A. Fuentes (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1997, pp. 609-616.
- [252] A.M. Venezia, R. Bertocello, G. Deganello, *X-ray photoelectron spectroscopy investigation of pumice-supported nickel catalysts*, Surface and Interface Analysis, 23 (1995) 239-247.
- [253] C.P. Li, A. Proctor, D.M. Hercules, *Curve Fitting Analysis of ESCA Ni 2p Spectra of Nickel-Oxygen Compounds and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*, Applied Spectroscopy, 38 (1984) 880-886.
- [254] L. Zhang, X. Wang, C. Chen, X. Zou, X. Shang, W. Ding, X. Lu, *Investigation of mesoporous NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MO<sub>x</sub> (M = La, Ce, Ca, Mg)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites for dry reforming of methane*, RSC Advances, 7 (2017) 33143-33154.
- [255] Y. Liu, F. Liu, J. Bai, T. Liu, Z. Yu, M. Dai, L. Zhou, H. Wang, Y. Zhang, H. Suo, G. Lu, *Direct growth of NiO films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by electrochemical deposition and its excellent H<sub>2</sub>S sensing properties*, Sensors and Actuators B: Chemical, 296 (2019) 126619.

- [256] S. Cao, A. Chen, Y. Zhao, Y. Lu, *Nickel-induced morphology change of mesostructured alumina with enhanced catalytic activity for selective CO methanation*, *Nanoscale*, 7 (2015) 5612-5616.
- [257] R. Benrabaa, A. Barama, H. Boukhlof, J. Guerrero-Caballero, A. Rubbens, E. Bordes-Richard, A. Löfberg, R.-N. Vannier, *Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 12989-12996.
- [258] Q. Zhang, T. Wu, P. Zhang, R. Qi, R. Huang, X. Song, L. Gao, *Facile synthesis of hollow hierarchical Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites for methane dry reforming catalysis*, *RSC Advances*, 4 (2014) 51184-51193.
- [259] M. Benítez-Guerrero, L. Pérez-Maqueda, P. Pena, J. Pascual-Cosp, *Alúminas porosas: El método de bio-réplica para la síntesis de alúminas estables de alta superficie específica*, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 52 (2013) 251-267.
- [260] M.H. Amin, S. Putla, S. Bee Abd Hamid, S.K. Bhargava, *Understanding the role of lanthanide promoters on the structure-activity of nanosized Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in carbon dioxide reforming of methane*, *Applied Catalysis A: General*, 492 (2015) 160-168.
- [261] M. Trueba, S.P. Trasatti,  *$\gamma$ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects*, *European journal of inorganic chemistry*, 2005 (2005) 3393-3403.
- [262] S. Hoste, D. van de Vondel, G.P. van der Kelen, J. de Deken, *XPS of a steam reforming NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 16 (1979) 407-413.
- [263] D. Nikolova, R. Edreva-Kardjieva, G. Gouliev, T. Grozeva, P. Tzvetkov, *The state of (K)(Ni)Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after water-gas shift reaction in the presence of sulfur in the feed: XPS and EPR study*, *Applied Catalysis A: General*, 297 (2006) 135-144.
- [264] S. Riyapan, Y. Boonyongmaneerat, O. Mekasuwandumrong, P. Praserttham, J. Panpranot, *Effect of surface Ti<sup>3+</sup> on the sol-gel derived TiO<sub>2</sub> in the selective acetylene hydrogenation on Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts*, *Catalysis Today*, 245 (2015) 134-138.
- [265] J. Xu, K. Sun, L. Zhang, Y. Ren, X. Xu, *A highly efficient and selective catalyst for liquid phase hydrogenation of maleic anhydride to butyric acid*, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 462-465.
- [266] M. Aizawa, S. Lee, S.L. Anderson, *Deposition dynamics and chemical properties of size-selected Ir clusters on TiO<sub>2</sub>*, *Surface Science*, 542 (2003) 253-275.
- [267] N. Patra, S.K. Karuturi, N.J. Vasa, D. Nakamura, M. Higashihata, V. Singh, I. Palani, *Influence of Ni, Ti and NiTi alloy nanoparticles on hydrothermally grown ZnO*

- nanowires for photoluminescence enhancement*, Journal of Alloys and Compounds, 770 (2019) 1119-1129.
- [268] Y.A.K. Reddy, B. Ajitha, A. Sreedhar, E. Varrla, *Enhanced UV photodetector performance in bi-layer TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> sputtered films*, Applied Surface Science, 494 (2019) 575-582.
- [269] C. Chen, M. Xu, K. Zhang, H. An, G. Zhang, B. Hong, J. Li, Y. Lai, *Atomically ordered and epitaxially grown surface structure in core-shell NCA/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enabling high voltage cyclic stability for cathode application*, Electrochimica Acta, 300 (2019) 437-444.
- [270] E.P. Parry, *An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity*, Journal of Catalysis, 2 (1963) 371-379.
- [271] M.I. Zaki, M.A. Hasan, F.A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 190 (2001) 261-274.
- [272] V. Mohan, C. Raghavendra, C.V. Pramod, B.D. Raju, K.S. Rama Rao, *Ni/H-ZSM-5 as a promising catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid at atmospheric pressure*, RSC Advances, 4 (2014) 9660-9668.
- [273] G.F. Leal, S. Lima, I. Graça, H. Carrer, D.H. Barrett, E. Teixeira-Neto, A.A.S. Curvelo, C.B. Rodella, R. Rinaldi, *Design of Nickel Supported on Water-Tolerant Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts for the Hydrotreating of Lignin Streams Obtained from Lignin-First Biorefining*, iScience, 15 (2019) 467-488.
- [274] K. Tanabe, *Chapter 2 - Determination of Acidic Properties on Solid Surfaces*, in: K. Tanabe (Ed.) Solid Acids and Bases, Academic Press, 1970, pp. 5-33.
- [275] K. Tanabe, *Chapter 4 - Acid and Base Centres: Their Structure and Acid-Base Properties*, in: K. Tanabe (Ed.) Solid Acids and Bases, Academic Press, 1970, pp. 45-101.
- [276] G. Busca, V. Lorenzelli, V.S. Escribano, R. Guidetti, *FT-113 study of the surface properties of the spinels NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in relation to those of transitional aluminas*, Journal of Catalysis, 131 (1991) 167-177.
- [277] C.A. Emeis, *Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts*, Journal of Catalysis, 141 (1993) 347-354.
- [278] C. Li, G. Xu, Y. Zhai, X. Liu, Y. Ma, Y. Zhang, *Hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate into  $\gamma$ -valerolactone by activated carbon supported bimetallic Ni and Fe catalysts*, Fuel, 203 (2017) 23-31.
- [279] A. Chen, T. Miyao, K. Higashiyama, H. Yamashita, M. Watanabe, *High Catalytic Performance of Ruthenium-Doped Mesoporous Nickel-Aluminum Oxides for Selective CO Methanation*, Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010) 9895-9898.

- [280] T.-D. Nguyen Phan, H.-D. Pham, T. Viet Cuong, E. Jung Kim, S. Kim, E. Woo Shin, *A simple hydrothermal preparation of TiO<sub>2</sub> nanomaterials using concentrated hydrochloric acid*, Journal of Crystal Growth, 312 (2009) 79-85.
- [281] G.B. Kasar, R.S. Medhekar, P.N. Bhosale, C.V. Rode, *Kinetics of Hydrogenation of Aqueous Levulinic Acid over Bimetallic Ru–Ni/MMT Catalyst*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 58 (2019) 19803-19817.
- [282] S. Jia, J. Ma, D. Wang, K. Wang, Q. Zheng, C. Song, X. Guo, *Fast and efficient upgrading of levulinic acid into long-chain alkyl levulinate fuel additives with a tungsten salt catalyst at low temperature*, Sustainable Energy & Fuels, 4 (2020) 2018-2025.
- [283] Y. Shao, K. Sun, Q. Li, Q. Liu, S. Zhang, Q. Liu, G. Hu, X. Hu, *Copper-based catalysts with tunable acidic and basic sites for the selective conversion of levulinic acid/ester to  $\gamma$ -valerolactone or 1,4-pentanediol*, Green Chemistry, 21 (2019) 4499-4511.
- [284] I. Obregón, I. Gandarias, N. Miletić, A. Ocio, P.L. Arias, *One-Pot 2-Methyltetrahydrofuran Production from Levulinic Acid in Green Solvents Using Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*, ChemSusChem, 8 (2015) 3483-3488.
- [285] L.F. Sosa, V.T. da Silva, P.M. de Souza, *Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone using carbon nanotubes supported nickel catalysts*, Catalysis Today, (2020).
- [286] Z. Hao, Q. Zhu, Z. Jiang, B. Hou, H. Li, *Characterization of aerogel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and investigation on their stability for CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming in a fluidized bed*, Fuel Processing Technology, 90 (2009) 113-121.
- [287] J. Im, H. Shin, H. Jang, H. Kim, M. Choi, *Maximizing the catalytic function of hydrogen spillover in platinum-encapsulated aluminosilicates with controlled nanostructures*, Nature Communications, 5 (2014) 3370.
- [288] C. Miao, G. Zhou, S. Chen, H. Xie, X. Zhang, *Synergistic effects between Cu and Ni species in NiCu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodeoxygenation of methyl laurate*, Renewable Energy, 153 (2020) 1439-1454.
- [289] B.P. Pinto, A.L.L. Fortuna, C.P. Cardoso, C.J.A. Mota, *Hydrogenation of Levulinic Acid (LA) to  $\gamma$ -Valerolactone (GVL) over Ni–Mo/C Catalysts and Water-Soluble Solvent Systems*, Catalysis Letters, 147 (2017) 751-757.
- [290] S. Gundekari, K. Srinivasan, *Screening of Solvents, Hydrogen Source, and Investigation of Reaction Mechanism for the Hydrocyclisation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone Using Ni/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst*, Catalysis Letters, 149 (2019) 215-227.
- [291] J.M. Tukacs, Á. Sylvester, I. Kmezc, R.V. Jones, M. Óvári, L.T. Mika, *Continuous flow hydrogenation of methyl and ethyl levulinate: an alternative route to  $\gamma$ -valerolactone production*, Royal Society Open Science, 6 (2019) 182233.

- [292] C.Y.Y. Wong, A.W.-T. Choi, M.Y. Lui, B. Fridrich, A.K. Horváth, L.T. Mika, I.T. Horváth, *Stability of gamma-valerolactone under neutral, acidic, and basic conditions*, Structural Chemistry, 28 (2017) 423-429.
- [293] V.K. Velisoju, D. Jampaiah, N. Gutta, U. Bentrup, A. Brückner, S.K. Bhargava, V. Akula, *Conversion of  $\gamma$ -Valerolactone to Ethyl Valerate over Metal Promoted Ni/ZSM-5 Catalysts: Influence of NiO/Ni<sup>2+</sup> Heterojunctions on Activity and Product Selectivity*, ChemCatChem, 12 (2020) 1341-1349.
- [294] J.P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, *Valeric biofuels: a platform of cellulosic transportation fuels*, Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010) 4479-4483.
- [295] X. Tang, Z. Li, X. Zeng, Y. Jiang, S. Liu, T. Lei, Y. Sun, L. Lin, *In Situ Catalytic Hydrogenation of Biomass-Derived Methyl Levulinate to  $\gamma$ -Valerolactone in Methanol*, ChemSusChem, 8 (2015) 1601-1607.
- [296] T. Kim, A. Burrows, C.J. Kiely, I.E. Wachs, *Molecular/electronic structure–surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts*, Journal of Catalysis, 246 (2007) 370-381.
- [297] D. Sun, A. Ohkubo, K. Asami, T. Katori, Y. Yamada, S. Sato, *Vapor-phase hydrogenation of levulinic acid and methyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone over non-noble metal-based catalysts*, Molecular Catalysis, 437 (2017) 105-113.
- [298] T.N. Pham, D. Shi, D.E. Resasco, *Reaction kinetics and mechanism of ketonization of aliphatic carboxylic acids with different carbon chain lengths over Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst*, Journal of Catalysis, 314 (2014) 149-158.
- [299] Y.-H. Zhou, Y.-J. Luo, Y.-T. Lin, Y.-B. Huang, *Enhanced Transfer Hydrogenation Activity of Zr-Doped Mesoporous Silica through Sol-Gel Method for the Reduction of Biomass-Derived Unsaturated Carbon-Oxygen Bonds*, ChemistrySelect, 3 (2018) 11071-11080.
- [300] H. Wang, Y. Wu, S. Guo, C. Dong, M. Ding,  *$\gamma$ -Valerolactone converting to butene via ring-opening and decarboxylation steps over amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, Molecular Catalysis, 497 (2020) 111218.
- [301] R. Yoshida, D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, G.J. Hutchings, *Vapor-phase hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over Cu-Ni bimetallic catalysts*, Catalysis Communications, 97 (2017) 79-82.
- [302] M.A. Lilga, A.B. Padmaperuma, D.L. Auberry, H.M. Job, M.S. Swita, *Ketonization of levulinic acid and  $\gamma$ -valerolactone to hydrocarbon fuel precursors*, Catalysis Today, 302 (2018) 80-86.
- [303] D. Ding, J. Xi, J. Wang, X. Liu, G. Lu, Y. Wang, *Production of methyl levulinate from cellulose: selectivity and mechanism study*, Green Chemistry, 17 (2015) 4037-4044.
- [304] I. Obregón, I. Gandarias, M.G. Al-Shaal, C. Mevissen, P.L. Arias, R. Palkovits, *The Role of the Hydrogen Source on the Selective Production of  $\gamma$ -Valerolactone*

- and 2-Methyltetrahydrofuran from Levulinic Acid, *ChemSusChem*, 9 (2016) 2488-2495.
- [305] M.J. Gilkey, B. Xu, *Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading*, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 1420-1436.
- [306] J. Jiang, T. Li, K. Huang, G. Sun, J. Zheng, J. Chen, W. Yang, *Efficient Preparation of Bio-based n-Butane Directly from Levulinic Acid over Pt/C*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (2020) 5736-5744.
- [307] H. Habe, Y. Sato, K. Kirimura, *Microbial and enzymatic conversion of levulinic acid, an alternative building block to fermentable sugars from cellulosic biomass*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104 (2020) 7767-7775.
- [308] J.C. Serrano-Ruiz, R.M. West, J.A. Dumesic, *Catalytic conversion of renewable biomass resources to fuels and chemicals*, *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 1 (2010) 79-100.
- [309] S. Song, S. Yao, J. Cao, L. Di, G. Wu, N. Guan, L. Li, *Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 217 (2017) 115-124.
- [310] P. Sudarsanam, H. Li, T.V. Sagar, *TiO<sub>2</sub>-Based Water-Tolerant Acid Catalysis for Biomass-Based Fuels and Chemicals*, *ACS Catalysis*, 10 (2020) 9555-9584.
- [311] J. Im, H. Shin, H. Jang, H. Kim, M. Choi, *Maximizing the catalytic function of hydrogen spillover in platinum-encapsulated aluminosilicates with controlled nanostructures*, *Nature communications*, 5 (2014) 1-8.
- [312] Z.X. Cheng, X.G. Zhao, J.L. Li, Q.M. Zhu, *Role of support in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over a Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, *Applied Catalysis A: General*, 205 (2001) 31-36.
- [313] A.S. Piskun, J. Ftouni, Z. Tang, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijninx, H.J. Heeres, *Hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity*, *Applied Catalysis A: General*, 549 (2018) 197-206.
- [314] A.M. Ruppert, J. Grams, M. Jędrzejczyk, J. Matras-Michalska, N. Keller, K. Ostojka, P. Sautet, *Titania-Supported Catalysts for Levulinic Acid Hydrogenation: Influence of Support and its Impact on  $\gamma$ -Valerolactone Yield*, *ChemSusChem*, 8 (2015) 1538-1547.
- [315] S.-H. Pyo, S.J. Glaser, N. Rehnberg, R. Hatti-Kaul, *Clean Production of Levulinic Acid from Fructose and Glucose in Salt Water by Heterogeneous Catalytic Dehydration*, *ACS Omega*, 5 (2020) 14275-14282.
- [316] J. Cortez-Elizalde, A.A. Silahua-Pavón, G.E. Córdova-Pérez, J.C. Arévalo-Pérez, Z. Guerra-Que, C.G. Espinosa-González, F. Ortiz-Chi, S. Godavarthi, J.G. Torres-Torres, *Production of 5-Hydroxymethylfurfural from glucose using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ternary catalysts*, *Catalysis Today*, (2021).

10 Anexo

A.1 Síntesis del óxido simple  $TiO_2$

Reactivos	P.M (g/mol)	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Cantidad
$TiO_2$	79.9		10
Butóxido de titanio	340.32	0.998	
$H_2O$	18	1	
1-butanol	74.12	0.8098	

Calculo del número de moles para una masa de 10 g

$$10g TiO_2 \left( \frac{340.32 \frac{g}{mol} \text{ butóxido de titanio}}{79.9 \frac{g}{mol} TiO_2} \right) = 42.5932 g \text{ butóxido de titanio}$$

Pureza

$$100\% TiO_2 \left( \frac{42.5932 g \text{ butóxido de titanio}}{97\% TiO_2} \right) = 43.9105 g \text{ butóxido de titanio}$$

Moles del butóxido

$$43.9105 g \text{ butóxido} \left( \frac{1 mol \text{ butóxido}}{340.32 \frac{g}{mol} \text{ butóxido}} \right) = 0.129 mol \text{ butóxido}$$

Moles de  $TiO_2$

$$10g TiO_2 \left( \frac{1 mol de TiO_2}{79.9 \frac{g}{mol} TiO_2} \right) = 0.125 mol TiO_2$$

$$1 mol de TiO_2 = 1 mol de butóxido$$

$$0.129 mol \text{ butóxido} = 0.125 TiO_2$$

Para obtener el volumen a utilizar de butóxido de se tiene:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad v = \frac{m}{\rho} \quad v = \frac{43.9105 \frac{g}{mol} \text{ butoxido}}{1 \frac{g}{ml} \text{ butoxido}} = 43.9105 \text{ ml butoxido}$$

Se prepararon por el método sol-gel de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{alcoxido}}{1 - \text{butano}} = \frac{1}{8} \text{ en volumen y } \frac{\text{alcoxido}}{H_2O} = \frac{1}{16} \text{ en volumen}$$

Teniendo en cuenta las relaciones anteriores se tiene los siguientes resultados

$$16[0.129 \text{ mol butóxido}] = 2.064 \text{ mol de } H_2O$$

$$18 \text{ g/mol } [2.064 \text{ mol } H_2O] = 37.1598 \text{ g de } H_2O$$

Y para el butanol se utilizara 8 veces el volumen del alcóxido

$$8[0.129 \text{ mol butóxido}] = 1.0322 \text{ mol de 1-butanol}$$

$$74.12 \text{ g/mol } [1.0322 \text{ mol de 1-butanol}] = 76.5080 \text{ g de 1-butanol}$$

$$\rho = \frac{m}{v} \quad v = \frac{m}{\rho} \quad v = \frac{76.5080 \text{ g 1-butanol}}{0.8098 \frac{g}{ml} \text{ 1-butanol}} = 95.0244 \text{ ml 1-butanol}$$

## A.2 Síntesis del óxido simple $Al_2O_3$

Reactivos	P.M (g/mol)	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Cantidad
$Al_2O_3$	101.9612		10
Butóxido de aluminio	246.32	0.967	
$H_2O$	18	1	
1-butanol	74.12	0.8098	

Calculo del número de moles para una masa de 10 g

$$10g Al_2O_3 \left( \frac{246.32 \frac{g}{mol} \text{ butóxido de } Al_2O_3}{101.9612 \frac{g}{mol} Al_2O_3} \right) * 2 = 48.3169 g \text{ butóxido de } Al_2O_3$$

Pureza

$$100\% TiO_2 \left( \frac{48.3169 g \text{ butóxido de } Al_2O_3}{97\% Al_2O_3} \right) = 48.8113 g \text{ butóxido de } Al_2O_3$$

Moles del butóxido de aluminio

$$48.8113 g \text{ butóxido de } Al_2O_3 \left( \frac{1 mol \text{ butóxido}}{246.32 \frac{g}{mol} \text{ butóxido}} \right) = 0.2022 mol$$

Moles de Aluminio

$$10g Al \left( \frac{1 mol de Al}{101.9612 \frac{g}{mol} Al} \right) = 0.0980 mol Al$$

Para obtener el volumen a utilizar de butóxido de se tiene:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad v = \frac{m}{\rho} \quad v = \frac{48.8113 g \text{ butóxido}}{0.967 \frac{g}{ml} \text{ butóxido}} = 51.5111 ml \text{ butóxido}$$

Se prepararon por el método Sol-Gel de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$\frac{\text{alcóxido}}{1 - \text{butano}} = \frac{1}{8} \text{ en volumen y } \frac{\text{alcóxido}}{H_2O} = \frac{1}{16} \text{ en volumen}$$

Teniendo en cuenta las relaciones anteriores se tiene los siguientes resultados

$$16[0.2022 \text{ mol butóxido}] = 3.2355 \text{ mol de } H_2O$$

$$18 \text{ g/mol } [3.2355 \text{ mol } H_2O] = 58.2399 \text{ g de } H_2O$$

Y para el butanol se utilizan 8 veces el volumen del alcóxido

$$8[0.2022 \text{ mol butóxido}] = 1.6177 \text{ mol de 1-butanol}$$

$$74.12 \text{ g/mol } [1.6177 \text{ mol de 1-butanol}] = 119.9095 \text{ g 1-butanol}$$

$$\rho = \frac{m}{v}$$

$$v = \frac{m}{\rho}$$

$$v = \frac{119.9095 \text{ g 1-butanol}}{0.8098 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \text{ 1-butanol}} = 149.14 \text{ 86ml butanol}$$

### A.3 Cálculo de Tungsteno

Calculo para el Tungsteno a 1, 3 y 5%.

Se utilizó metatungstanato de Amonio hidratado como precursor de Tungsteno

Para 5% de tungsteno en 10g de óxidos mixtos se sigue la siguiente regla de 3, donde X es la cantidad de Tungsteno

$$100\% = 10g$$

$$5\% = X$$

$$X = 0.5 W$$

Reactivos	P.M.	Masa
Tungsteno	183.85	0.5
Metatungstanato de amonio hidratado	2956.30	

Para saber cuántos gramos de sal se requiere para tener 0.5 gramos de tungsteno se utilizó la siguiente regla de 3

- $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$

$$(183.85 \text{ g/mol} * 12) = 2956.30 \text{ g/mol}$$

$$0.5 \text{ g} = X$$

$$X = 0.6699 \text{ g}$$

Estos cálculos se repitieron para 3 y 1% en peso en W.

#### A.4 Cálculo de Níquel

Se utilizó Nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursor de níquel en 2 gramos de óxido mixto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ .

$$90\% = 2\text{g}$$

$$100\% = X$$

$$X = 2.22 \text{ g monometálico}$$

Reactivos	P.M.	Masa
Níquel	58.69	0.22
Nitrato de níquel hexahidratado	290.79	

$$\text{Nitrato de Níquel (290.79 g/mol)} = \text{Níquel (58.69 g/mol)}$$

$$X = 0.22 \text{ g Níquel}$$

$$X = 1.0899 \text{ g de Nitrato de níquel } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

### A.5 Cálculo de Ru

Se utilizó Tricloruro de Rutenio  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor de Rutenio en 1 g de monometálico  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ , con una relación molar (1:10) respecto al Ni.

Reactivos	P.M.
Níquel	58.69
Nitrato de níquel hexahidratado	290.79
Rutenio	101.07
Tricloruro de Rutenio	207.43

En un 1 g de catalizador monometálico hay 0.1 gr de Ni

$$\frac{0.1 \text{ g de Ni}}{58.69 \text{ g/mol}} = 0.0017 \text{ mol de Ni}$$

Debido a que la relación molar del Ru es de 1:10 respecto al Ni, se obtiene la cantidad de Ru.

Moles de Ru = Moles de Ni (1/10)

Moles de Ru: 0.00017 mol

Gramos de Ru = (0.00017 mol)(101.07 g/mol) = 0.01723 g de Ru

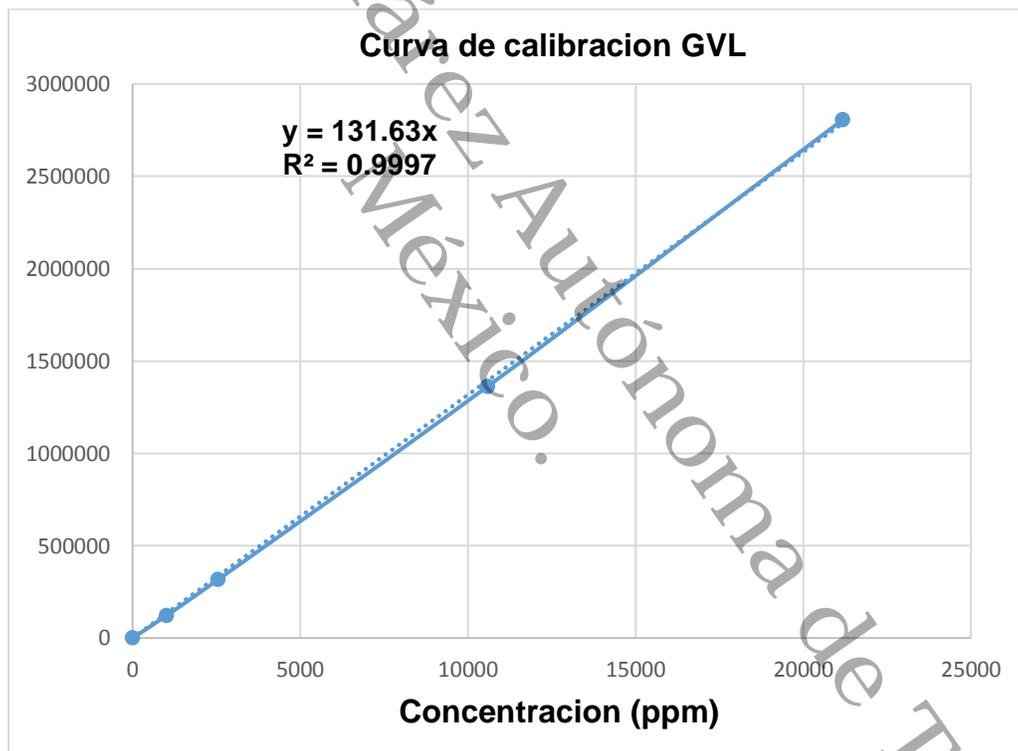
**Tricloruro de Rutenio** (207.43 g/mol) = **Rutenio** (101.07 g/mol)

$$X = 0.01723 \text{ g Ru}$$

X = 0.035 g de **Tricloruro de Rutenio**  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

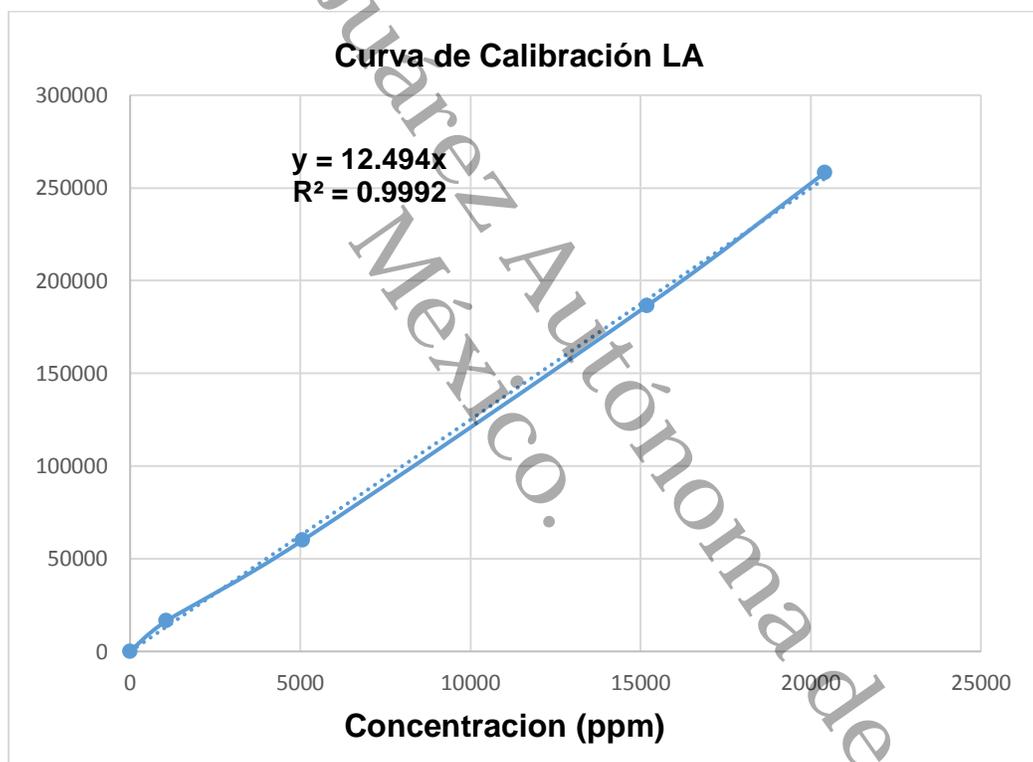
### A.6 curva de calibración de GVL en Metanol

Concentración (ppm)	Área
21180	2806573.9
10590	1362707
2541.6	315058.8
1016.6	121961.9
0	0



### A.7 curva de calibración de LA en Metanol

Concentración (ppm)	Área
20408	258118
15183	186373.3
5061	59829
1061	16378
0	0



## A.8 Artículo generado en este Proyecto de investigación “ $\gamma$ -Valerolactone Production from Levulinic Acid Hydrogenation Using Ni Supported Nanoparticles: Influence of Tungsten Loading and pH of Synthesis”

Gerardo E. Córdova-Pérez <sup>1</sup>, Jorge Cortez-Elizalde <sup>1</sup>, Adib Abiu Silahua-Pavón <sup>1</sup>, Adrián Cervantes-Uribe <sup>1</sup>, Juan Carlos Arévalo-Pérez <sup>1</sup>, Adrián Cordero-García <sup>1</sup>, Alejandra E. Espinosa de los Monteros <sup>1</sup>, Claudia G. Espinosa-González <sup>2</sup>, Srinivas Godavarthi <sup>2</sup>, Filiberto Ortiz-Chi <sup>2</sup>, Zenaida Guerra-Que <sup>3</sup> and José Gilberto Torres-Torres <sup>1,4,\*</sup>



Article

### $\gamma$ -Valerolactone Production from Levulinic Acid Hydrogenation Using Ni Supported Nanoparticles: Influence of Tungsten Loading and pH of Synthesis

Gerardo E. Córdova-Pérez <sup>1</sup>, Jorge Cortez-Elizalde <sup>1</sup>, Adib Abiu Silahua-Pavón <sup>1</sup>, Adrián Cervantes-Uribe <sup>1</sup>, Juan Carlos Arévalo-Pérez <sup>1</sup>, Adrián Cordero-García <sup>1</sup>, Alejandra E. Espinosa de los Monteros <sup>1</sup>, Claudia G. Espinosa-González <sup>2</sup>, Srinivas Godavarthi <sup>2</sup>, Filiberto Ortiz-Chi <sup>2</sup>, Zenaida Guerra-Que <sup>3</sup> and José Gilberto Torres-Torres <sup>1,4,\*</sup>



Gerardo E. Córdova-Pérez, G.E.; Cortez-Elizalde, J.; Silahua-Pavón, A.A.; Cervantes-Uribe, A.; Arévalo-Pérez, J.C.; Cordero-García, A.; de los Monteros, A.E.E.; Espinosa-González, C.G.; Godavarthi, S.; Ortiz-Chi, F.; et al.  $\gamma$ -Valerolactone Production from Levulinic Acid Hydrogenation Using Ni Supported Nanoparticles: Influence of Tungsten Loading and pH of Synthesis. *Nanomaterials* 2022, 12, 2017. <https://doi.org/10.3390/nano12122017>

Academic Editors: Qing Liang and Changkuan Lee

Received: 12 May 2022  
Accepted: 7 June 2022  
Published: 13 June 2022

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

- <sup>1</sup> Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remedación Ambiental, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICATAT), IMACI, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, Cunduacán, CP 86690, Tabasco, Mexico; [gerardo\\_cordova906@hotmail.com](mailto:gerardo_cordova906@hotmail.com) (G.E.C.-P.); [jorge\\_cortez@uajtat.mx](mailto:jorge_cortez@uajtat.mx) (J.C.E.); [adib\\_abiu@uajtat.mx](mailto:adib_abiu@uajtat.mx) (A.A.S.-P.); [adrian\\_cervantes@uajtat.mx](mailto:adrian_cervantes@uajtat.mx) (A.C.-U.); [juan\\_carlos\\_arevalo@uajtat.mx](mailto:juan_carlos_arevalo@uajtat.mx) (J.C.A.-P.); [adrian\\_cordero@uajtat.mx](mailto:adrian_cordero@uajtat.mx) (A.C.-G.); [alejandra\\_e\\_espinosa@uajtat.mx](mailto:alejandra_e_espinosa@uajtat.mx) (A.E.E.); [claudia\\_g\\_espinosa@uajtat.mx](mailto:claudia_g_espinosa@uajtat.mx) (C.G.E.-G.); [srinivas.godavarthi@uajtat.mx](mailto:srinivas.godavarthi@uajtat.mx) (S.G.); [filiberto.ortiz@uajtat.mx](mailto:filiberto.ortiz@uajtat.mx) (F.O.C.); [zenaida.guerra@uajtat.mx](mailto:zenaida.guerra@uajtat.mx) (Z.G.-Q.)
- <sup>2</sup> Investigaciones e Innovaciones por México, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Básicas, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICATAT), Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, Cunduacán, CP 86690, Tabasco, Mexico; [claudia.espinosa@uajtat.mx](mailto:claudia.espinosa@uajtat.mx) (C.G.E.-G.); [srinivas.godavarthi@uajtat.mx](mailto:srinivas.godavarthi@uajtat.mx) (S.G.); [filiberto.ortiz@uajtat.mx](mailto:filiberto.ortiz@uajtat.mx) (F.O.C.)
- <sup>3</sup> Tecnológico Nacional de México Campus Villahermosa, Laboratorio de Investigación 1 Área de Nanotecnología, Km. 2.5 Carretera Villahermosa-Progreso, Cd. Industrial, Villahermosa, CP 86010, Tabasco, Mexico; [zenaida.guerra@villahermosa.tecn.mx](mailto:zenaida.guerra@villahermosa.tecn.mx)
- <sup>4</sup> Correspondence: [gilberto.torres@uajtat.mx](mailto:gilberto.torres@uajtat.mx); Tel: +52-191-4336-0300; Fax: +52-191-4336-0928

**Abstract:**  $\gamma$ -Valerolactone (GVL) has been considered an alternative as biofuel in the production of carbon-based chemicals; however, the use of noble metals and expensive solvents has been a problem. In this work, Ni supported nanocatalysts were prepared to produce  $\gamma$ -Valerolactone from levulinic acid using methanol as solvent at a temperature of 170 °C, utilizing 4 MPa of H<sub>2</sub>. Supports were modified at pH 3 using acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH) and pH 9 using ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) with different tungsten (W) loadings (1%, 3%, and 5%) by the Sol-gel method. Ni was deposited by the suspension impregnation method. The catalysts were characterized by various techniques including XRD, N<sub>2</sub> physisorption, UV-Vis, SEM, TEM, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, and Pyridine FTIR. Based on the study of acidity and activity relation, Ni dispersion due to the Lewis acid sites (attributed by W at pH 9), producing nanoparticles smaller than 10 nm of Ni, and could be responsible for the high esterification activity of levulinic acid (LA) to Methyl levulinate being more selective to catalytic hydrogenation. Products and by-products were analyzed by <sup>1</sup>H NMR. Optimum catalytic activity was obtained with 5% W at pH 9, with 80% yield after 24 h of reaction. The higher catalytic activity was attributed to the particle size and the amount of Lewis acid sites generated by modifying the pH of synthesis and the amount of W in the support due to the spillover effect.

**Keywords:** hydrogenation; levulinic acid;  $\gamma$ -valerolactone; tungsten; Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocatalysts

#### 1. Introduction

At the beginning of the 21st century, one of humanity's challenges is facing is the production of energy as a consequence of the growing world demand due to the increase in the population. The depletion of oil, one of the main sources of energy, and the impact of CO<sub>2</sub>, which is one of the greenhouse gases causing climate change, are some of the factors that make the development of renewable and environment friendly sources of energy one of