



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**

**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS**



**“EFECTO DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS EN  
CATALIZADORES BIMETÁLICOS EN REACCIONES  
PARA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES”**

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS CON  
ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

PRESENTA:

**M.C. JORGE CORTEZ ELIZALDE**

DIRECTOR:

**DR. JOSÉ GILBERTO TORRES TORRES**

CUNDUACÁN, TABASCO, MÉXICO

NOVIEMBRE 2021



**“EFECTO DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS EN REACCIONES PARA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES”**



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



DIRECCIÓN

13 de mayo de 2021

**M.C. JORGE CORTEZ ELIZALDE  
PASANTE DEL 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 **“EFECTO DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS EN REACCIONES PARA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES”** en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

  
**DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN**  
DIRECTOR

Dr'GDP/M.C.'NLBA/cjs  
C.c.p.- Archivo

Miembro CUMEX desde 2008  
**Consortio de  
Universidades  
Mexicanas**  
UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

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 **“EFECTO DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS EN REACCIONES PARA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES”**, 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 mas 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 22 días del mes de junio del año 2021.**

**AUTORIZÓ**

**Jorge Cortez Elizalde**  
**Matricula: 172A23002**



# SINODALES

Integrado por los Profesores-Investigadores:

1. **Dr. Jaime Espino Valencia**
2. **Dr. José Gilberto Torres Torres**
3. **Dr. Adrián Cervantes Uribe**
4. **Dr. Ignacio Cuauhtémoc López**
5. **Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez**
6. **Dr. Durvel de la Cruz Romero**
7. **Dra. Claudia Guadalupe Espinosa González**



## AGRADECIMIENTOS

A mis sinodales, Dr. Jaime Espino Valencia, Dr. José Gilberto Torres Torres, Dr. Adrián Cervantes Uribe, Dr. Ignacio Cuauhtémoc López, Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez, Dr. Durvel de la Cruz Romero y Dra. Claudia Guadalupe Espinosa González. Quiero expresar mi agradecimiento por su tiempo, comentarios, observaciones y sugerencias durante la revisión que permitieron mejorar mi tesis.

A mi asesor de Tesis el Dr. José Gilberto Torres Torres, le agradezco por haberme brindado su apoyo y por darme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo.

Al laboratorio de síntesis y caracterización de materiales catalíticos, materiales anticorrosivos y de protección ambiental, ubicado en el Centro de Investigación e Ciencia y Tecnología (CICAT) de la DACB-UJAT. Así mismo, al responsable y encargado del laboratorio, por las disposiciones del material, manejo de equipo e instalaciones durante este trabajo.

Agradezco a mis colegas, compañeros y amigos del laboratorio, en especial al M.C. Gerardo Enrique Córdova Pérez por el apoyo, consejos y discusiones valiosas para mejorar mi trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), Por el apoyo económico proporcionado durante estos tres años de estudio durante el Doctorado en Ciencias con Orientación en Materiales dentro del programa de Doctorado de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, incluido en el al Programa de Becas de Posgrado de Calidad (PNPC).

A la universidad Juárez Autónoma de Tabasco y la División Académica de Ciencias Básicas (UJAT-DACB).



## DEDICATORIAS

Dedico este trabajo de tesis a las personas más importantes en mi vida:

### **A mi Mamá:**

Blanca Emma Elizalde Velázquez. Por ser la mujer que me educó y fomento todo su empeño y esfuerzo para formarme como una persona con valores y aptitudes. Gracias a su gran empeño puedo desarrollarme como un profesional a mi madre le dedico este gran logro en mi vida

### **Expreso mi compartir con mis queridos hermanos:**

Dania Cortez Elizalde, Didier Cortez Elizalde, Lorena Cortez Elizalde, Ángel Eduardo Meneses Elizalde, gracias a ellos por compartir los momentos tristes y felices de mi vida a ellos les deseo muchos más éxitos en sus vida profesional y personal, ya que, son los mejores hermanos y a mi familia en general por su apoyo incondicional.

### **A mis abuelos:**

En memoria de mis excelentes abuelos, Eulofio Cortés Ramírez y Marta Urbietta Parrazalez. Siempre están presente en mis pensamientos y en mi corazón, porque, el amor no conoce de barreras ni de límites o dimensiones. Los extraño y amo demasiado, a ustedes les dedico este gran logro, así mismo, les agradezco infinitamente por todo el amor que me dieron y lo que me enseñaron.

### **A mi novia:**

Jhatziry Hernández Sierra, gracias porque en todo momento me brindas tu apoyo y consejos en los momentos más difíciles, te agradezco por tantos aportes no solo para el desarrollo de mi tesis. Comparto contigo este logro importante para mí y muchos otros momentos futuros importantes de mi vida. Te deseo éxito siempre amor.



## RESUMEN

En este proyecto se evaluaron las propiedades ácidas-básicas (sitios Lewis y Brönsted) de catalizadores óxidos mixtos para la producción de moléculas de plataforma como 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y ácido levulínico (AL). Estas moléculas plataformas son de suma importancia porque se puede producir biocombustibles de segunda generación como 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) y  $\gamma$ -valerolactona (gVL) a partir de catalizadores mono y bimetálicos.

Para la producción de moléculas plataformas se evaluaron óxidos mixtos  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $ZrO_2$  (ATZ) variando su composición % para la conversión de monosacáridos (fructosa y glucosa) a 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Estos catalizadores se caracterizaron por un análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, Fisisorción de nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Raman, Espectroscopía Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Desorción a Temperatura Programada (TPD- $CO_2$ ), Espectroscopía Infrarrojo con Transformadas de Fourier con adsorción de Piridina (FT-IR  $Py_{ad}$ ) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Las reacciones se llevaron a cabo a 175 °C y 30 bar de Ar en un sistema bifásico (THF/ $H_2O$ ) por 3 h de reacción. Los rendimientos del 5-HMF se analizaron mediante un HPLC. La alta acidez (Lewis) de catalizadores óxidos mixtos realizó la deshidratación directa de los monosacáridos a 5-HMF en cortos periodos de tiempo, produciendo un 78% de rendimiento máximo de 5-HMF a partir de glucosa y un 63% de rendimiento a partir de la fructosa estos óxidos mixtos llevaron a cabo una deshidratación directa de los monosacáridos a 5-HMF en 30 min de reacción. Los productos de reacción como 5-HMF, ácido levulínico (AL) y el ácido fórmico (FA) se analizaron y elucidaron mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $H^1$  y  $C^{13}$ .

Para la producción del 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) se utilizaron catalizadores monometálicos de Níquel al 15 % Ni/ATZ y bimetálicos NiW/ATZ para la conversión de la molécula de plataforma 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) al biocombustible 2,5-



dimetilfurano (2,5-DMF). Las reacciones se realizaron a 210 °C y 20 bar de Ar e H<sub>2</sub>, con diferentes agentes de sacrificio como el ácido fórmico e isopropanol.

Para medir la conversión de 5-HMF se utilizó un HPLC y el 2,5-DMF se monitoreo por cromatografía de gases. La hidrogenación e hidrogenólisis del 5-HMF se determinó a través de los sitios ácidos y metálicos disponibles en la superficie de los catalizadores proporcionando una selectividad y rendimientos máximos de 46% del 2,5-DMF con agentes de sacrificio en 24 h y 40% del 2,5-DMF con presión H<sub>2</sub> en 3 h de reacción. Los productos de reacción como 2,5-DMF se analizaron y elucidaron mediante espectros de RMN H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup>.

Para la producción del  $\gamma$ -valerolactona (gVL) se evaluaron catalizadores monometálicos de Níquel al 15 % Ni/ATZ y bimetálicos NiW/ATZ para la conversión ácido levulínico (AL) a  $\gamma$ -valerolactona (gVL). Las reacciones se llevaron a cabo a 170 °C y 40 bar en atmosfera de Argón a 24 h de reacción. La conversión de AL y la obtención de gVL se monitoreo por cromatografía de gases. La hidrogenación y la deshidratación del ácido levulínico generaron una conversión al 100% hacia la  $\gamma$ -valerolactona en donde favorecieron a partir de los sitios ácidos, básicos y metálicos. Obteniendo 84% de rendimiento gVL para el catalizador monometálico Ni/ATZ y la impregnación del tungsteno favoreció la reacción a un 90% de rendimiento y selectividad gVL en 24 h. Los productos de reacción como gVL y Levulínato de metilo (LM) se analizaron y elucidaron mediante espectros RMN de H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup>. Los catalizadores monometálicos y bimetálicos se caracterizaron por métodos fisicoquímicos como: Fisisorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Raman, Espectroscopía Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier con Transformadas de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Desorción a Temperatura Programada de TPD-H<sub>2</sub> y TPD-CO<sub>2</sub>, Reducción a Temperatura Programada de Hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>) , Espectroscopía Infrarrojo con Transformadas de Fourier de adsorción con Piridina (FT-IR Py<sub>ad</sub>) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS).





## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	7
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	22
<b>HIPÓTESIS</b> .....	20
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	24
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	24
<b>I. ANTECEDENTES</b> .....	25
1.1. Biomasa.....	26
1.2. 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) .....	29
1.3. El 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) como plataforma química.....	30
1.4. 2,5-Dimetilfurano (2,5-DMF) .....	37
1.5. Producción del 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF).....	39
1.6. Ácido levulínico (AL).....	43
1.7. $\gamma$ -Valerolactona (gVL).....	45
1.8. Producción de la $\gamma$ -valerolactona (gVL).....	48
<b>II. SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS, CATALIZADORES MONO Y BIMETÁLICOS</b> .....	53
2.1. Desarrollo experimental.....	54
2.2. Síntesis de los materiales.....	54
2.3. Preparación de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método sol-gel .....	54
2.4. Preparación del catalizador monometálico $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por método de impregnación vía húmeda (IVH).....	56
2.5. Preparación del catalizador monometálico $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por método de suspensión (MS) .....	57
2.6. Preparación del catalizador bimetálico $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método impregnación vía húmeda .....	58
2.7. Técnicas de caracterización de los catalizadores sintetizados.....	59
2.7.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC).....	59
2.7.2. Fisisorción de Nitrógeno .....	59



2.7.3. Difracción de Rayos X (DRX) .....	60
2.7.4. Espectroscopía Infrarroja de Transformada con Fourier (FT-IR).....	60
2.7.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)	60
2.7.6. Espectroscopía Raman .....	61
2.7.7. Quimisorción por TPD-H <sub>2</sub> , TPD-CO <sub>2</sub> y el análisis de TPR-H <sub>2</sub> .....	61
2.7.8. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	63
2.7.9. Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier de adsorción con Piridina (FT-IR Py <sub>ad</sub> ).....	63
2.7.10. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) .....	64
2.7.11. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de Alta Resolución....	64
2.7.12. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN H <sup>1</sup> y C <sup>13</sup> ) .....	65
2.7.13. Análisis de productos de reacción 5-HMF por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear RMN H <sup>1</sup> .....	65
2.7.14. Análisis de productos de reacción 2,5-DMF por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear RMN H <sup>1</sup> .....	66
2.7.15. Análisis de productos de reacción de $\gamma$ -Valerolactona (gVL) por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear RMN H <sup>1</sup> y C <sup>13</sup> .....	67
2.8. Evaluación de la actividad catalítica .....	68
2.9. Producción 5-HMF a partir de monosacáridos con óxidos mixtos (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> ).....	68
2.10. Análisis de 5-HMF por Cromatografía de fase líquida de alta resolución (HPLC).....	69
2.11. Producción del 2,5-dimetilfurano a partir de 5-hidroximetilfurfural con catalizadores mono y bimetálicos NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	70
2.12. Análisis del 2,5-DMF por Cromatografía de Gases (CG).....	71
2.13. Análisis de 5-HMF por Cromatografía de fase líquida de alta resolución (HPLC).....	72
2.14. Producción de la $\gamma$ -valerolactona a partir de ácido levulínico con catalizadores mono y bimetálicos NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	73
2.15. Análisis de la $\gamma$ -Valerolactona (gVL) por Cromatografía de Gases (CG) .....	74



<b>III. CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS ÓXIDOS MIXTOS <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2</math> EN LA CONVERSIÓN DE MONOSACÁRIDOS A 5-HMF</b> .....	75
3.1. Resultados y discusiones de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .....	76
3.2. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido TGA-DSC simultáneo.....	76
3.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	78
3.4. Fisisorción de Nitrógeno.....	81
3.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS) ...	85
3.6. Espectroscopía Raman.....	87
3.7. Espectroscopía Infrarroja de Transformada con Fourier FT-IR.....	90
3.8. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	92
3.9. Desorción a Temperatura Programada de Dióxido de Carbono TPD de $\text{CO}_2$ .....	95
3.10. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	98
3.11. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier de adsorción con Piridina (FT-IR $\text{Py}_{ad}$ ).....	99
3.12. Análisis de resultados de la evaluación catalítica en la conversión de los monosacáridos a 5-HMF.....	104
3.13. Conversión de D-glucosa a 5-HMF.....	106
3.14. Efecto de la temperatura de calcinación en la actividad catalítica.....	109
3.15. Conversión de D-fructosa a 5-HMF.....	112
3.16. Elucidación por RMN $\text{H}^1$ de productos y subproductos de la conversión de monosacáridos.....	114
3.17. Mecanismo de formación del 5-HMF y Ácido levulínico.....	118
<b>IV. CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES MONO Y BIMETÁLICOS EN LA CONVERSIÓN DEL 5-HMF A 2,5-DMF</b> .....	120
4.1. Resultados y discusiones de catalizadores monometálicos $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .....	121
4.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	121



4.3. Espectroscopía RAMAN .....	126
4.4. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa de sólidos DRS (UV-Vis de DRS).....	128
4.5. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier FT-IR .....	132
4.6. Fisisorción de Nitrógeno .....	134
4.7. Reducción a Temperatura Programada de Hidrógeno (TPR-H <sub>2</sub> ).....	136
4.8. Desorción a Temperatura Programada de Hidrógeno TPD de H <sub>2</sub> .....	138
4.9. Desorción a Temperatura Programada de Dióxido de Carbono TPD de CO <sub>2</sub> .....	140
4.10. Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier de adsorción con Piridina (FT-IR Py <sub>ad</sub> ) .....	142
4.11. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): Análisis cuantitativo y cualitativo de los catalizadores monometálicos impregnados por vía húmeda .....	146
4.12. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) .....	149
4.13. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de Alta Resolución.....	153
4.14. Efecto del agente de sacrificio en producción 2,5-DMF con catalizadores monometálicos Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	158
4.15. Efecto de las especies de Níquel de los catalizadores monometálicos Ni/ATZ3 en la producción de 2,5-DMF a partir 5-HMF .....	163
4.16. Efecto de la carga del metal y el tamaño de partícula del catalizador Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3 en la producción de 2,5-DMF a partir 5-HMF.....	165
4.17. Efecto sitios metálico, ácidos y básicos del catalizador Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3 en la producción de 2,5-DMF a partir 5-HMF .....	167
4.18. Evaluación catalítica de los catalizadores monometálicos en la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF con presión de H <sub>2</sub> .....	178
4.19. Evaluación catalítica de los catalizadores bimetálicos en la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF con presión de H <sub>2</sub> .....	183
<b>V. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES MONO Y BIMETÁLICOS EN LA CONVERSIÓN DEL ÁCIDO LEVULÍNICO A VALEROLACTONA.....</b>	<b>184</b>



5.1. Evaluación catalítica del catalizador monometálico de níquel Ni <sup>0</sup> /ATZ3 en la conversión del ácido levulínico a $\gamma$ -valerolactona con presión de H <sub>2</sub> .....	186
5.2. Evaluación catalítica del catalizador monometálico de níquel Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3 en la conversión del ácido levulínico a $\gamma$ -valerolactona con presión de H <sub>2</sub> .....	189
5.3. Evaluación catalítica del catalizador monometálico de níquel NiO/ATZ3 en la conversión del ácido levulínico a $\gamma$ -valerolactona con presión de H <sub>2</sub> .....	192
5.4. Evaluación catalítica del catalizador bimetálico Ni <sup>0</sup> W/ATZ3 en la conversión del ácido levulínico a $\gamma$ -valerolactona con presión de H <sub>2</sub> .....	196
5.5. Mecanismo de Reacción del Ácido Levulínico a $\gamma$ -Valerolactona .....	199
5.6. Elucidación por RMN H <sup>1</sup> y C <sup>13</sup> de productos y subproductos de la conversión del Ácido Levulínico a $\gamma$ -Valerolactona .....	202
5.7. Analisis por RMN H <sup>1</sup> y C <sup>13</sup> del crudo de reacción del AL a gVL a partir del soporte ATZ3.....	205
5.8. Analisis por RMN H <sup>1</sup> y C <sup>13</sup> del crudo de reacción del AL a gVL a partir de los catalizadores monometalicos de níquel Ni <sup>0</sup> /ATZ3, Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3 y NiO/ATZ3 .....	206
<b>VI. CONCLUSIONES</b> .....	208
6.1. 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF):.....	209
6.2. 2,5-Dimetilfurano (2,5-DMF):.....	210
6.3. $\gamma$ -Valerolactona:.....	212
<b>VII. REFERENCIAS</b> .....	214
<b>ANEXOS</b> .....	251
A.1. Trabajos científicos presentados a partir de esta investigación .....	252
A.2. Artículos propuestos de este trabajo de investigación .....	255
A.3. Síntesis del óxido mixtos Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	256
A.4. Cálculo para la impregnación de 15% de Níquel .....	258
A.5. Cálculo para la impregnación de 2.5% de Tungsteno.....	259
A.6. Cálculos de Desorción a Temperatura Programada de Hidrógeno (TPD de H <sub>2</sub> ).....	260
A.7. Curva de calibración de 5-HMF en THF.....	261
A.8. Curva de calibración de 2,5-DMF en THF.....	262
A.9. Curva de calibración de $\gamma$ -Valerolactona en Metanol .....	263



## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Composición de la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina.....	27
<b>Esquema 2.</b> Trasformación del 5-hidroximetilfurfural en compuestos de alto valor .....	31
<b>Esquema 3.</b> Reacción de isomerización y deshidratación de glucosa a 5-HMF...	32
<b>Esquema 4.</b> Rutas de hidrogenación e hidrogenólisis de 5-HMF a 2,5-DMF .....	39
<b>Esquema 5.</b> Derivados del ácido levulínico .....	44
<b>Esquema 6.</b> Derivados de la $\gamma$ -valerolactona en moléculas químicas versátiles con gran aplicación industrial .....	46
<b>Esquema 7.</b> Conversión de Glucosa a 5-Hidroximetilfurfural .....	105
<b>Esquema 8.</b> Mecanismo en la conversión D-glucosa a 5-HMF .....	118
<b>Esquema 9.</b> Esquema de formación de AL y AF a partir de 5-HMF .....	119
<b>Esquema 10.</b> Esquema de reacción de 2,5-DMF a partir de 5-HMF con ácido fórmico .....	172
<b>Esquema 11.</b> Hidrogenación del 5-HMF a 2,5-DMF usando 2-propanol .....	175
<b>Esquema 12.</b> Hidrogenación del 5-HMF en 2,5-DMF con presión de H <sub>2</sub> .....	180
<b>Esquema 13.</b> Mecanismo propuesto de la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF con presión de H <sub>2</sub> .....	182
<b>Esquema 14.</b> Derivados de Ésteres de Levulínatos en moléculas químicas versátiles con gran aplicación industrial .....	195
<b>Esquema 15.</b> Rutas de formación de la $\gamma$ -valerolactona a partir de la conversión del ácido levulínico.....	198
<b>Esquema 16.</b> Mecanismo propuesto de formación de $\gamma$ -Valerolactona con presión de H <sub>2</sub> .....	200
<b>Esquema 17.</b> Mecanismo propuesto para la formación de gVL .....	201
<b>Esquema 18</b> Los productos generados por descomposición del AL a gVL.....	204



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Comparación de propiedades fisicoquímicas de 2,5-DMF, etanol y gasolina.....	38
<b>Tabla 2.</b> Variación de porcentaje en peso para la obtención de los soportes óxidos mixtos.....	54
<b>Tabla 3.</b> Propiedades superficiales de los soportes calcinados a 550 °C.....	81
<b>Tabla 4.</b> Propiedades superficiales de los soportes calcinados a 850 °C.....	82
<b>Tabla 5.</b> Distribución de fuerza de basicidad, densidad de sitios y cantidad de sitios totales de los materiales sintetizados por el método sol-gel. ....	95
<b>Tabla 6.</b> Asignación de bandas características del espectro IR de la piridina adsorbida en los centros ácidos.....	100
<b>Tabla 7.</b> Sitios ácidos de tipo Lewis a 170 °C de los óxido mixto Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> sintetizados por el método sol-gel. ....	103
<b>Tabla 8.</b> Rendimiento (%) de 5-HMF de los soportes ATZ a partir de Glucosa. .	106
<b>Tabla 9.</b> Rendimientos del 5-HMF de los soportes ATZ a partir de Fructosa. ....	113
<b>Tabla 10.</b> Identificación de las especies Ni <sup>0</sup> y NiO a partir de Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) para el Software MDI JADE 6.5. ....	124
<b>Tabla 11.</b> Planos cristalográficos y los ángulos de difracción de los catalizadores monometálicos. ....	124
<b>Tabla 12.</b> Tamaño de cristal de los catalizadores de Níquel.....	125
<b>Tabla 13.</b> Propiedades superficiales de los catalizadores monometálicos sintetizados por los métodos IVH y MS.....	134
<b>Tabla 14.</b> Dispersión total μmol H <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> , tamaños del cristalito metálico de los catalizadores por el método vía húmeda determinados por TPD de H <sub>2</sub> .....	139
<b>Tabla 15.</b> Distribución de fuerza de basicidad, densidad de sitios y cantidad de sitios totales de los catalizadores monometálicos Ni/ATZ por el método IVH.....	141
<b>Tabla 16.</b> Sitios ácidos de tipo Lewis, cantidad de piridina por metro cuadrado catalizador a 210 °C de los catalizadores monometálicos. ....	144
<b>Tabla 17.</b> Identificación de picos y composición porcentual de fases del catalizador monometálico Ni <sup>0</sup> /ATZ obtenidas mediante XPS .....	154



<b>Tabla 18.</b> Identificación de picos y composición porcentual de fases del catalizador monometálico Ni <sup>0</sup> /ATZ obtenidas mediante XPS. ....	156
<b>Tabla 19.</b> Identificación de picos y composición porcentual de fases del catalizador monometálico Ni <sup>0</sup> /ATZ obtenidas mediante XPS. ....	157
<b>Tabla 20</b> Rendimientos, selectividad y conversión del AL a gVL a partir del catalizador monometálico Ni <sup>0</sup> /ATZ3 a 24 horas de reacción. ....	188
<b>Tabla 21.</b> Rendimientos, selectividad y conversión del AL a gVL a partir del catalizador monometálico Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3 a 24 horas de reacción. ....	191
<b>Tabla 22.</b> Rendimientos, selectividad y conversión del AL a gVL a partir del catalizador monometálico NiO/ATZ3 a 24 horas de reacción. ....	193

### ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Tipos de Biocombustibles a partir de diferentes tipos de biomasa. ....	26
<b>Figura 2.</b> Principales moléculas plataforma. ....	28
<b>Figura 3.</b> Molécula del 5-hidroximetilfurfural. ....	29
<b>Figura 4.</b> Molécula del 2,5-dimetilfurano. ....	37
<b>Figura 5.</b> Molécula del ácido levulínico (AL). ....	43
<b>Figura 6.</b> Molécula de la $\gamma$ -valerolactona. ....	45
<b>Figura 7.</b> Esquema de la preparación de soportes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> por el método sol-gel. ....	55
<b>Figura 8.</b> Esquema de la preparación de catalizador monometálico Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> por el IVH. ....	56
<b>Figura 9.</b> Esquema del sistema de tratamiento térmico de catalizadores monometálicos Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> por el IVH. ....	57
<b>Figura 10.</b> Sistema de síntesis para la preparación de los catalizadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> por el método de suspensión. ....	58
<b>Figura 11.</b> Crudo de reacción a 3 h del catalizador ATZ2 en la conversión de la D-glucosa a 5-HMF. ....	66
<b>Figura 12.</b> Crudo de reacción de la conversión de 5-HMF a 2,5-DMF. ....	66
<b>Figura 13.</b> Crudo de reacción de la conversión de AL a gVL. ....	67
<b>Figura 14.</b> Reactor autoclave de alta presión y temperatura de 50 mL. ....	68





<b>Figura 15.</b> Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC). .....	69
<b>Figura 16.</b> Reactor autoclave de alta presión y temperatura de 50 mL. ....	70
<b>Figura 17.</b> Cromatógrafo de Gases (GC) .....	71
<b>Figura 18.</b> Reactor autoclave de alta presión y temperatura de 50 mL. ....	73
<b>Figura 19.</b> Curvas %TGA -DSC de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . ....	76
<b>Figura 20.</b> DRX de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método sol-gel calcinados a 550 °C. ....	78
<b>Figura 21.</b> DRX de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método sol-gel calcinados a 850 °C. ....	79
<b>Figura 22.</b> a) Isotermas de adsorción, b) Distribución de poros de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ calcinados a 550 °C. c) Isotermas de adsorción, b) Distribución de poros de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ calcinados a 850 °C. ....	83
<b>Figura 23.</b> UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS de los soportes. ....	85
<b>Figura 24.</b> Espectros Raman de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ calcinados a 550 °C. ....	87
<b>Figura 25.</b> Espectros Raman de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ calcinados a 850 °C. ....	88
<b>Figura 26.</b> Espectros FTIR de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . ....	90
<b>Figura 27.</b> Micrografías MEB del soporte ATZ3. ....	92
<b>Figura 28.</b> SEM-EDS Mapeo químico elemental del soporte ATZ3 sintetizados por el método sol-gel calcinado a 550 °C. ....	93
<b>Figura 29.</b> Mapeo químico EDS del soporte óxido mixto AZT3. ....	94
<b>Figura 30.</b> Perfil de TPD de $\text{CO}_2$ de los Óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ calcinados a 550 °C. ....	96
<b>Figura 31.</b> Imágenes MET del catalizador AZT3 por el método sol-gel. ....	98
<b>Figura 32.</b> Espectros FT-IR de piridina del catalizador ATZ2 a diferentes temperaturas de desorción 50 °C, 100 °C, 200 °C, 300 °C y 400 °C. ....	99
<b>Figura 33.</b> Espectros FT-IR $\text{Py}_{\text{ad}}$ de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método sol-gel. ....	101
<b>Figura 34.</b> Rendimientos del 5-HMF a partir de D-glucosa de los catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . ....	108



<b>Figura 35.</b> Rendimientos del 5-HMF en 30 min de reacción.....	109
<b>Figura 36.</b> Rendimiento del 5-HMF a partir de Glucosa de los catalizadores Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> calcinados a 550 y 850 °C.....	110
<b>Figura 37.</b> Rendimientos del 5-HMF a partir de Fructosa de los catalizadores Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> . ....	112
<b>Figura 38.</b> Cromatogramas de HPLC-UV a 284 nm del catalizador ATZ2 para el rendimiento de 5-HMF.....	114
<b>Figura 39.</b> Espectro RMN H <sup>1</sup> (MeOD, 25 °C) del crudo de reacción del catalizador ATZ2 a 180 min.....	115
<b>Figura 40.</b> RMN C <sup>13</sup> (DEPTQ) H <sup>1</sup> (MeOD, 25 °C) del crudo de reacción del catalizador ATZ2 a 180 min.....	116
<b>Figura 41.</b> DRX de los catalizadores monometálicos Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ por el método IVH calcinados a 400 °C. ....	121
<b>Figura 42.</b> DRX de los catalizadores monometálicos Ni/ATZ1 con diferente flujos H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> en la calcinación a 400 °C.....	122
<b>Figura 43.</b> DRX de los catalizadores monometálicos Ni <sup>0</sup> /ATZ sintetizados por el método de suspensión calcinada a 400 °C. ....	123
<b>Figura 44.</b> Espectros Raman de los catalizadores monometálicos sintetizados por Vía húmeda.....	126
<b>Figura 45.</b> UV-Vis de DRS de los catalizadores monometálicos Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ sintetizados por el método IVH.....	128
<b>Figura 46.</b> UV-Vis con DRS de los catalizadores monometálicos Ni <sup>0</sup> /ATZ sintetizados por el método MS. ....	130
<b>Figura 47.</b> Uv-Vis de DRS de los catalizadores monometálicos Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ y NiO/ATZ por IVH .....	131
<b>Figura 48.</b> Espectros FTIR de los monometálicos Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ por el método IVH. ....	132
<b>Figura 49.</b> Isotermas de adsorción de los soportes y catalizadores monometálicos sintetizados por los métodos IVH y MS.....	135
<b>Figura 50.</b> Perfil de TPR H <sub>2</sub> de catalizador monometálicos Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ1 calcinado a 400 °C. ....	136



<b>Figura 51.</b> Perfiles de TPD-H <sub>2</sub> de los catalizadores monometálicos Ni/ATZ sintetizados por el método IVH.....	138
<b>Figura 52.</b> Perfiles de TPD de CO <sub>2</sub> de los catalizadores monometálicos Ni/ATZ sintetizados por el método de IVH.....	140
<b>Figura 53.</b> Espectros FT-IR Py <sub>ad</sub> de los catalizadores monometálicos Ni <sup>0</sup> /ATZ, Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ sintetizados por el método IVH y MS.....	142
<b>Figura 54.</b> Espectros FT-IR Py <sub>ad</sub> de las fases presentes en los catalizadores monometálicos Ni/ATZ3.....	143
<b>Figura 55.</b> Espectros FT-IR Py <sub>ad</sub> de a) Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3 y b) Ni <sup>0</sup> /ATZ3 a diferentes temperaturas de desorción 50 °C, 100 °C, 200 °C, 300 °C y 400 °C. ....	145
<b>Figura 56.</b> Micrográficas MEB de los catalizadores monometálicos a) Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ1, b) Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ2, c) Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3, d) NiO/ATZ3.....	146
<b>FIGURA 57.</b> MEB-EDS Mapeo químico elemental los catalizadores monometálicos a) Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ1, b), Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ2, c) Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3, d) NiO/ATZ3. ....	147
<b>FIGURA 58.</b> Espectros EDS de los catalizadores monometálicos sintetizados por el método vía húmeda.....	148
<b>Figura 59.</b> Imágenes MET del catalizador monometálicos Ni <sup>0</sup> /AZT3 sintetizadas por el método MS calcinado a 400 °C. ....	149
<b>Figura 60.</b> Imágenes MET del catalizador monometálicos Ni <sup>0</sup> NiO/AZT3 sintetizadas por el método IVH calcinado a 400 °C. ....	150
<b>Figura 61.</b> Imágenes MET del catalizador monometálicos Ni <sup>0</sup> NiO/AZT3 sintetizadas por el método IVH calcinado a 400 °C. ....	152
<b>Figura 62.</b> Espectros XPS nivel del núcleo de Ni2p <sub>3/2</sub> en catalizadores Ni <sup>0</sup> /ATZ3 .....	153
<b>Figura 63.</b> Espectros XPS nivel del núcleo de Ni2p <sub>3/2</sub> en catalizadores Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3. ....	155
<b>Figura 64.</b> Espectros XPS nivel del núcleo de Ni2p <sub>3/2</sub> en catalizadores NiO/ATZ3. ....	157
<b>Figura 65.</b> Cromatogramas de la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF con Dodecano como estándar interno.....	158



<b>Figura 66.</b> Rendimientos del 2,5-DMF a partir del 5-HMF del catalizador Ni/ATZ2 sintetizados por el método de impregnación vía húmeda. ....	159
<b>Figura 67.</b> Rendimientos del 2,5-DMF a partir del 5-HMF de los catalizadores Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ sintetizados por el método de impregnación vía húmeda. ....	161
<b>Figura 68.</b> Relación entre $\mu\text{mol}$ de H <sub>2</sub> con los rendimientos de 2,5-DMF de los catalizadores monometÁLicos Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ sintetizados por el método vía húmeda. ....	162
<b>Figura 69.</b> Rendimientos del 2,5-DMF a partir del 5-HMF con diferentes especies de níquel en catalizadores monometÁLicos Ni/ATZ. ....	163
<b>Figura 70.</b> Rendimientos del 2,5-DMF con de diferentes cargas de catalizador Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3 sintetizados por el método de suspensión. ....	166
<b>Figura 71.</b> Rendimiento del 2,5-DMF en función con la acidez Lewis en catalizadores Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ sintetizados por el método de vía húmeda ....	168
<b>Figura 72.</b> Rendimientos del 2,5-DMF en función con la acidez Lewis en diferentes especies de níquel de los catalizadores monometÁLicos. ....	170
<b>Figura 73.</b> Espectro de RMN H <sup>1</sup> (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C) del crudo de reacción a 24 horas con AF como donador de H <sub>2</sub> en la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF.....	173
<b>Figura 74.</b> Rendimiento del 2,5-DMF con diferente donador de H <sub>2</sub> a partir del catalizador monometÁLico Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3. ....	174
<b>Figura 75.</b> Espectro de RMN H <sup>1</sup> (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C) del crudo de reacción a 24 horas con isopropanol como donador de H <sub>2</sub> en la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF... ..	177
<b>Figura 76.</b> Producción del 2,5-DMF a partir de la conversión del 5-HMF a partir de los catalizadores monometÁLicos de níquel. ....	178
<b>Figura 77.</b> Cromatograma de la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF a partir del catalizador monometÁLico Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3 a 4 horas de reacción. ....	181
<b>Figura 78.</b> Producción del 2,5-DMF a partir de la conversión del 5-HMF a partir de los catalizadores bimetalÁLicos de níquel. ....	183
<b>Figura 79.</b> Cromatogramas de la AL a gVL. ....	185
<b>Figura 80.</b> Rendimientos, selectividad y conversión a partir de AL a gVL del catalizador monometÁLico Ni <sup>0</sup> /ATZ3 sintetizados por el método de suspensión..	186



**Figura 81.** Rendimientos, selectividad y conversión a partir de AL a gVL del catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 sintetizados por el método vía húmeda. 190

**Figura 82.** Rendimientos, selectividad y conversión a partir de AL a gVL del catalizador monometálico NiO/ATZ3 sintetizados por el método vía húmeda. ... 192

**Figura 83.** Rendimientos a partir de conversión AL a gVL de los catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>/ATZ3 y bimetalicos monometálico Ni<sup>0</sup>W/ATZ3..... 196

**Figura 84.** Cromatogramas de los catalizadores monometalicos de níquel a 24 horas de reacción..... 202

**Figura 85.** Espectros de RMN H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup> del crudo de reacción de la conversión del AL a gVL a partir del catalizador ATZ3..... 205

**Figura 86.** Espectros de RMN H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup> del crudo de reacción de la conversión del AL a gVL a partir del catalizador Ni<sup>0</sup>/ATZ3..... 206

**Figura 87.** Espectros de RMN H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup> del crudo de reacción de la conversión del AL a gVL a partir del catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3..... 207

**Figura 88.** Espectros de RMN H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup> del crudo de reacción de la conversión del AL a gVL a partir del catalizador NiO/ATZ3..... 207



## INTRODUCCIÓN

Los combustibles derivados del petróleo son fuentes de energía actualmente muy utilizados para distintas actividades en beneficio con la sociedad. El gran impacto de los mismos ha obligado a la necesidad de producir combustibles menos dañinos, debido a que la energía proveniente de los combustibles fósiles representa alrededor del mundo un 77 %, el otro 23 % lo ocupan energías obtenidas de diversas fuentes, el Foro Mundial de Energía pronosticó que las reservas de petróleo se agotarán de no ser descubiertos nuevos depósitos de petróleo en 10 Décadas<sup>1</sup>.

El ahorro energético y el cuidado medioambiental son de gran importancia en todos los países, ha llevado a la industria mundial a explorar la materia orgánica, por esto surge un gran interés por fuentes de energía renovable como son los biocombustibles que tienen propiedades similares (punto de ebullición, densidad de energía (MJ/L), número de octanaje etc.) a las de un combustible comercial, estos biocombustibles tienen la particularidad de mitigar y reducir el impacto ambiental causado por las emisiones de gases de efecto invernadero.

Aprovechando la biomasa lignocelulósica a partir del desecho orgánico se pueden obtener biocombustibles líquidos derivados de la biomasa, como el 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF), el 5-etoximetilfurfural (EMF), el etilevulinato (EL), los alcanos de rango, diésel y los productos químicos tales como el 2,5-bisetoximetilfurfural (BEMF), Ácido 2,5-furandicarboxílico (AFDC), 2,5-diformilfurano (DFF),  $\gamma$ -valerolactona (gVL), tetrahidrofurano (THF), 2-metiltetrahidrofurano (MTHF), ácido levulínico (LA). Para la producción de estos derivados de alto valor agregado son generados a partir 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) que es una de las moléculas químicas de construcción de dichos derivados.

En este proyecto de investigación, se estudió el efecto de los sitios activos ácido-base y metálicos disponibles en catalizadores bimetálicos NiW soportado en óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  de variada composición en peso para la producción de biocombustibles de segunda generación como el 2,5-Dimetilfurano (2,5-DMF) y  $\gamma$ -Valerolactona (gVL).



## HIPÓTESIS

En el campo de la catálisis heterogénea, el estudio detallado de las propiedades ácido-base de los catalizadores sólidos es de suma importancia, ya que, influyen en la actividad y selectividad de muchas reacciones catalíticas, así mismo, se genera el conocimiento para sugerir los mecanismos y rutas de reacción.

Los óxidos metálicos puros ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) contienen propiedades ácidas y básicas limitadas, sin embargo, cuando se combinan en óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  estas propiedades ácido-base superficiales pueden aumentar para generar una buena selectividad y un alto rendimiento en moléculas de plataforma (5-HMF y AL) a partir de monosacáridos.

Se sabe que la carga metálica impregnada determina la cantidad de sitios activos (ácido-base y metálicos) superficiales en los catalizadores bimetalicos como  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , estos sitios activos favorecerán las rutas de reacción generados por la hidrogenación (presión de  $\text{H}_2$  o donador de  $\text{H}_2$ ) de las moléculas de plataforma como 5-HMF y AL, se obtendrán rendimientos altos de los biocombustibles de segunda generación. Con base a éstas consideraciones mencionadas se proponen los siguientes objetivos.



## OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar catalizadores bimetálicos NiW soportados en óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  variando su composición en peso y estudiar el efecto de sitios ácidos y básicos presentes en el catalizador sobre la selectividad y eficiencia en reacciones catalíticas para obtención biocombustibles.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Sintetizar óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  por el método sol-gel variando el contenido de los componentes en porcentaje en peso (33/33/33, 40/40/20, 20/40/40 y 30/30/40 %p/p) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ .
- Caracterizar por métodos fisicoquímicos los óxidos mixtos sintetizados para determinar sus propiedades ácidas y básicas.
- Evaluar los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  sintetizados para la producción de 5-hidroximetilfurfural.
- Sintetizar catalizadores monometálicos con 15% Ni por el método de impregnación húmeda.
- Sintetizar catalizadores bimetálicos NiW/ATZ con 2.5 % de W.
- Caracterizar por métodos fisicoquímicos los catalizadores bimetálicos NiW/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .
- Determinar cualitativamente y cuantitativamente los sitios ácidos y básicos (Lewis/Brönsted) disponibles en los catalizadores monometálicos y bimetálicos, por medio de TPD- $\text{CO}_2$  y FT-IR de piridina.
- Evaluar los catalizadores bimetálicos en la producción de biocombustibles (2,5-Dimetilfurano y  $\gamma$ -Valerolactona) a partir de las moléculas de plataforma (5-HMF y Ácido Levulínico).





Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# I. ANTECEDENTES

### 1.1. Biomasa

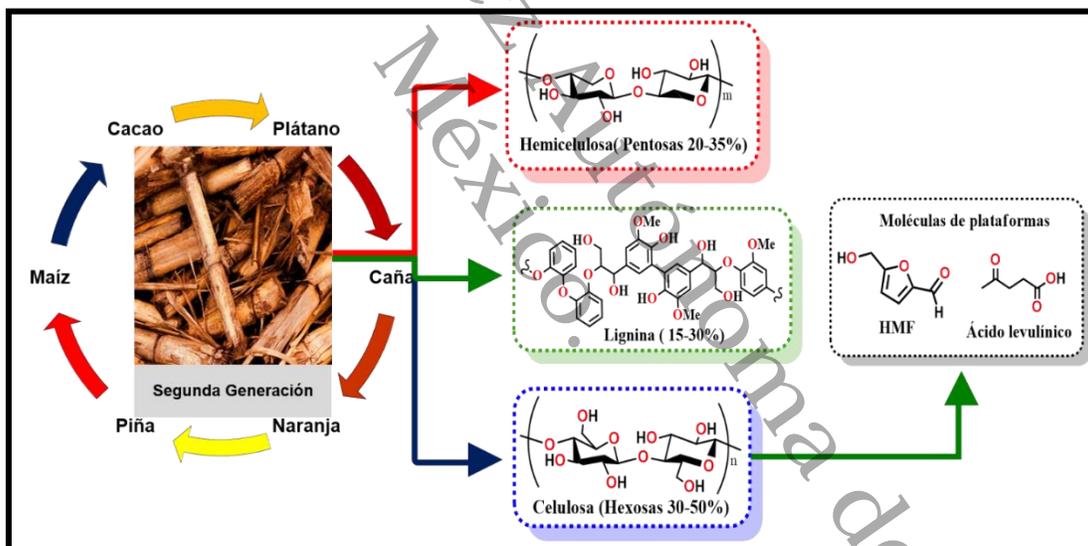
La problemática por el abastecimiento de energía y los problemas ambientales generan nuevas alternativas de investigación para producir biocombustibles y productos químicos sostenibles a partir de la biomasa. El término biomasa se refiere aquella materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos. Esta biomasa junto con el CO<sub>2</sub>, son las únicas fuentes primarias de carbono existentes que podría ser aprovechada química y energéticamente.

La biomasa es procesada para la obtención de biocombustibles líquidos existiendo varios tipos de biocombustibles, a los cuales, se les clasifica de acuerdo al insumo o materia prima y a la tecnología empleada para producirlos<sup>2</sup>. Debido a los avances en la tecnología, esta clasificación se realiza por generaciones como se muestra en la **Figura 1**.



**Figura 1.** Tipos de Biocombustibles a partir de diferentes tipos de biomasa<sup>3,4</sup>

La biomasa lignocelulósica ha llamado mucho la atención debido a que es la materia prima renovable más abundante y económica. Esta biomasa lignocelulósica podría suplir la demanda de combustibles fósiles, la conversión de biomasa lignocelulósica puede producir biocombustibles y productos químicos sostenibles<sup>5</sup>. La biomasa lignocelulósica puede encontrarse muy fácilmente en la naturaleza como hojas, tallos, etc. Está constituida principalmente por celulosa (40-50%) que es un tipo de polisacárido macromolecular de cadenas lineales formadas por unidades de glucopiranosas, unidas por enlaces 1-4 glicosídicos y con mayor contenido en la biomasa<sup>6</sup>. hemicelulosa (20-30%) es un heteropolisacárido complejo formado por azúcares C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>, y la lignina (20-25%) es un complejo polimérico aromático y altamente ramificado, estas cantidades pueden variar por el tipo de residuo orgánico<sup>7,8,9</sup>, como se muestra en el **Esquema 1**.



**Esquema 1.** Composición de la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina<sup>7</sup>.

Debido a estos componentes se lleva a cabo un proceso de separación mediante una hidrólisis química o enzimática de la hemicelulosa y celulosa que permiten la obtención de azúcares de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> carbonos<sup>10</sup>, estos azúcares mediante procesos químicos se obtienen moléculas de plataforma. Hoy en día se ha generado una alternativa para producir moléculas importantes de plataforma química<sup>11</sup>.



El 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) proveniente de biomasa lignocelulósica, se encuentra entre diez mejores moléculas de plataformas más valiosas, estas moléculas fueron evaluadas y seleccionadas por investigadores del Pacific Northwest National Laboratory (USA) y del National Renewable Energy Laboratory (USA)<sup>12</sup>.

Aprovechando la biomasa lignocelulósica se pueden obtener biocombustibles líquidos de segunda generación como 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF)<sup>13</sup>,  $\gamma$ -valerolactona (gVL)<sup>14</sup> y productos químicos (solvente, polímeros ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA)<sup>15</sup>, etc.) de alto valor agregado. En la **Figura 2** se muestran las 12 moléculas de plataforma importantes clasificadas y reportadas en 2004 por el Departamento de Energía de los Estados Unidos.

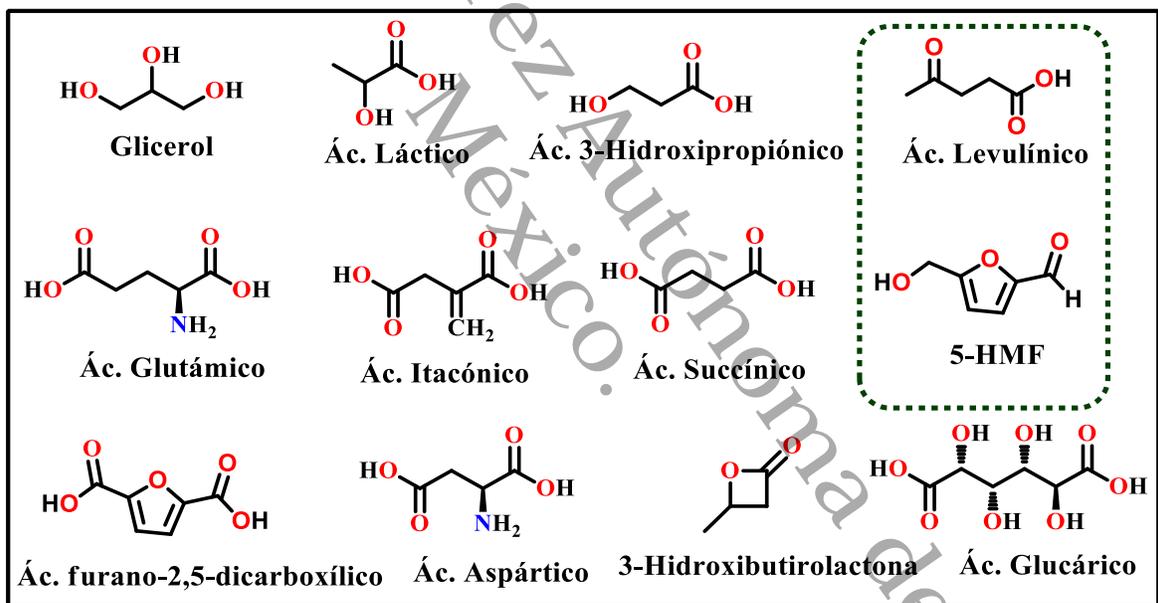
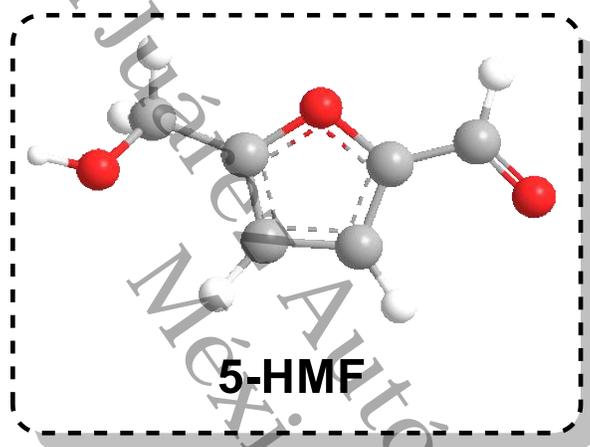


Figura 2. Principales moléculas plataforma<sup>16</sup>.



## 1.2. 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF)

El 5-HMF es un sólido en forma de polvo amarillento a temperatura ambiente de fórmula molecular  $C_6H_6O_3$ , altamente soluble en agua, metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, *N,N*-dimetilformamida y de un aroma característico. Es también parcialmente soluble en éter, benceno y cloroformo, poco soluble en tetracloruro de carbono, muy poco soluble en éter de petróleo. Tiene un punto de fusión bajo, por lo que en procesos industriales se puede usar en estado líquido, lo que es ciertamente una ventaja.



**Figura 3.** Molécula del 5-hidroximetilfurfural.

Es una molécula bifuncional con sustituyentes en las posiciones 2 (aldehído) y 5 (hidroximetil) como se muestra en la **Figura 3**. Es un compuesto aromático relativamente insaturado, tiene una masa molecular de 126.11 g/mol. Tiene un punto ebullición de 114 °C, los radicales en las posiciones 2 y 5 generan que el punto de ebullición de este compuesto sea mayor que el de otros furánicos similares como el 2,5-DMF o el furfural. Fue descrito por primera vez en 1895 y en los últimos años han aumentado notoriamente la cantidad de publicaciones tanto de sobre su producción como sobre sus potenciales usos entre los que destaca la obtención de 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF), prometedor biocombustible<sup>17</sup>.



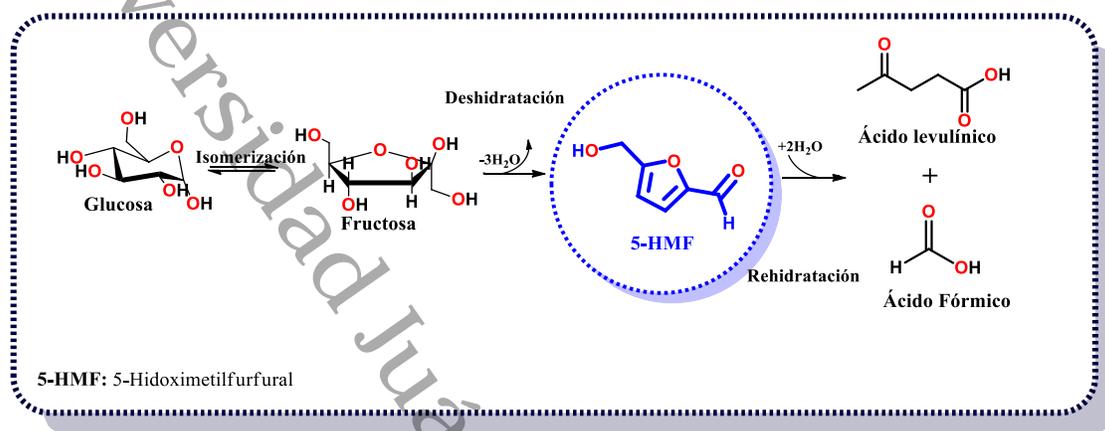
### 1.3. El 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) como plataforma química

Un informe del Departamento de Energía de Estados Unidos, “Top Value-Added Chemicals from Biomass”, determinó que el 5-HMF y el ácido levulínico derivadas de la biomasa lignocelulósica obtenidas por métodos químicos y biológicos, son los considerados building blocks o compuestos plataforma, a partir de los cuales se pueden obtener múltiples productos químicos con aplicación industrial como se muestra en el **Esquema 2** se puede observar la molécula de plataforma 5-HMF por diversas reacciones químicas como hidrogenación, oxidación, descarbonilación, eterificación, etc. produciendo diversos productos químicos que sirven como componentes básicos tales como productos farmacéuticos, polímeros, resinas, solventes, y biocombustibles por eso es importante aprovechar la biomasa lignocelulósica para obtener 5-hidroximetilfurfural.

En la actualidad el 5-HMF y el ácido levulínico son consideradas moléculas químicas muy versátiles y prometedoras con el potencial para la producción de biocombustibles y múltiples productos químicos con aplicación industrial. Estos productos se pueden producir a través de una ruta sintética de bajo costo, con catalizadores heterogéneos con propiedades ácidas. El desarrollo de catalizadores heterogéneos ácidos han sido importantes materiales para la transformación de la biomasa, esto debido a las distintas ventajas favorables como actividad eficiente, alta selectividad, sitios ácidos (Lewis y Brönsted), una fácil separación del producto, recuperación y los ciclos de reúso del catalizador<sup>18</sup>.



Estos catalizadores con propiedades interesantes mencionadas, pueden producir el 5-hidroximetilfurfural a partir de la conversión de monosacáridos<sup>20</sup> provenientes de la biomasa lignocelulósica como se muestra en el **Esquema 3**.



**Esquema 3.** Reacción de isomerización y deshidratación de glucosa a 5-HMF<sup>7,21</sup>.

Además del catalizador, un buen medio de reacción es también una característica muy importante para la producción eficiente del 5-HMF, ya que, podría afectar la distribución de productos intermedios y la selectividad del producto, esto hace que la síntesis de 5-HMF sea muy complicado<sup>22</sup>. Hoy en día se ha investigado la importancia de los sistemas empleados para estas reacciones, como el sistema monofásico utilizando solventes próticos como el agua que es más favorable para el medioambiente, sin embargo, el 5-HMF se rehidrata muy fácilmente en ácido fórmico (AF), ácido levulínico (AL) y en compuestos húmicos<sup>21</sup>. Por otro lado, se han usado los líquidos iónicos (LI) para la obtención de esta molécula de plataforma (5-HMF), estos LI son sales compuestas de iones líquidos que son estables a temperatura ambiente ([BMIM]Cl)<sup>23</sup>, [MBCIm]SO<sub>3</sub>Cl<sup>24</sup>, [C4C1im]Cl<sup>25</sup>, estos LI han mostrado actividad catalítica moderada pero existen inconvenientes como el alto costo de estos. Otra desventaja de usar estos LI es en la separación del 5-HMF, ya que, debido a su alto punto de ebullición consume mucha energía. Por el contrario, utilizando los solventes orgánicos apróticos como el dimetilsulfóxido DMSO<sup>26,27</sup>, *N,N*-dimetilformida (DMF)<sup>28</sup>, *n*-metilo pirrolidona (NMP) y tetrahidrotiorano (THF), Así mismo, los solventes mixtos (DMA/[EMIM]Cl)<sup>29</sup>, THF/DMF<sup>30</sup>, DMSO/THF<sup>31</sup> pueden inhibir





reacciones secundarias, sin embargo, se obtienen rendimientos bajos de 5-HMF<sup>32</sup>. Los sistemas bifásicos entre agua y solventes orgánicos puede ser una alternativa para obtener rendimientos altos de 5-HMF, estos disolventes aprótico polar en sistemas bifásicos permite una fácil extracción del 5-HMF y suprime las reacciones secundarias como isomerizaciones no deseadas de los monosacáridos<sup>33</sup>, también en estos sistemas bifásicos utilizan sales como NaCl, KCl, NaSO<sub>4</sub>, etc. para evitar la emulsión entre los disolventes. Ejemplos de sistemas bifásicos como, H<sub>2</sub>O/isopropanol<sup>34</sup>, H<sub>2</sub>O/MeOH<sup>35</sup>, H<sub>2</sub>O/THF, H<sub>2</sub>O/Dioxano, H<sub>2</sub>O/1-BuOH, H<sub>2</sub>O/MIBK<sup>36</sup>, H<sub>2</sub>O/DMSO, H<sub>2</sub>O/ACN, H<sub>2</sub>O/acetona<sup>37</sup> en estos ejemplos de sistemas bifásicos se ha obtenido porcentajes de rendimientos arriba de 50% de 5-HMF.

La producción de moléculas de alto valor agregado se puede generar utilizando catalizadores de óxidos metálicos como (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, etc.) y mezclas entre ellos como son los óxidos mixtos (TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, etc.). Los catalizadores de óxidos individuales realizan reacciones complejas (isomerización y deshidratación) produciendo rendimientos muy inferiores de 5-HMF. Por lo tanto, en la actualidad se usan catalizadores de óxidos mixtos modificados, ya que, debido a esto aumentan sus propiedades ácidas-básicas que es de suma importancia para la producción de moléculas plataformas mencionadas. Zhang *et al.* (2018) evaluaron la influencia de temperatura de calcinación de ZrO<sub>2</sub> en un sistema bifásico, el catalizador ZrO<sub>2</sub> calcinado a 300 °C era amorfo y presentaba un cantidad considerada de sitios ácidos Lewis y Brönsted, obteniendo 35% rendimiento en conversión de glucosa a 5-HMF con una conversión de glucosa casi el 100% y selectividad 5-HMF de alrededor del 40%<sup>38</sup>. Anteriormente Morales *et al.* (2014) estudiaron la deshidratación de la glucosa a 5-HMF en un sistema bifásico basado en MCM-41 mesoporoso que contiene ZrO<sub>2</sub> y logró un rendimiento de 5-HMF del 23%<sup>39</sup>.



Lopes *et al.* (2017) modificó el  $\text{SnO}_2$  por medio de un tratamiento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ) y posteriormente realizó dopaje con alúmina ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ) aumentando el área específica y la acidez del catalizador. Estos catalizadores se sometieron a diferentes temperaturas de calcinación (350, 430 y 500 °C), finalmente fueron evaluados en la conversión de glucosa a 5-HMF. El catalizador con las siglas TSA<sub>350</sub> generó un 19% de rendimiento de 5-HMF, sin embargo, mientras la temperatura aumenta favorece a reacciones secundarias como rehidratación para formar ácido levulínico. Una desventaja para este catalizador es que presenta la lixiviación de los grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  durante la reacción<sup>40</sup>.

Se realizaron una serie de catalizadores de  $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y Al-MCM-41 donde evaluaron los efectos de los sitios ácidos en la conversión de glucosa a HMF, el carácter ácido de Lewis de estos óxidos de Sn promueve la conversión retroaldólica de la fructosa hacia ácido láctico, en lugar de la vía de deshidratación hacia 5-HMF. Marianou *et al.* (2018) sintetizaron un catalizador Al-MCM-41, mostrando una baja reactividad y rendimientos pero con mayor selectividad hacia 5-HMF debido a una tendencia única al aumentar la proporción de sitios de Brönsted /ácido de Lewis. Por lo tanto, se asumió que los sitios ácidos de Lewis facilitó la isomerización inicial de glucosa a fructosa, posteriormente los sitios Brönsted generan la deshidratación de la fructosa hacia la producción de 5-HMF<sup>41</sup>.

Atanda *et al.* (2016) usaron un catalizador de  $\text{TiO}_2$  modificado con  $\text{PO}_4^{3-}$  aumentando la acidez para la isomerización y deshidratación de glucosa a 5-HMF, se hace énfasis que al cambiar el sistema bifásico se obtiene un 91% de rendimiento entre la parte acuosa y el solvente orgánico<sup>35</sup>. En otro reporte de investigación se mejoraron las propiedades del  $\text{TiO}_2$  sin dopaje en un óxido binario  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  generando más sitios ácidos que básicos para la conversión de glucosa a 5-HMF con un 86 % de rendimiento y 99.9 % de conversión de la glucosa, recalcando que el cambio de sistemas bifásicos puede aumentar el rendimiento global del 5-HMF y disminuir la formación compuestos húmicos (estos compuestos húmicos se forman a partir del 5-HMF y 2,5-dioxo-6-hidroxi-hexanal)<sup>36</sup>.



Feng *et al.* (2019) modificaron el  $ZrO_2$  en una serie de zeolitas H<sup>+</sup>2-SZ-HM-550 en la deshidratación catalítica de la glucosa en 5-HMF en diferentes sistemas de reacción aplicados dando rendimientos de 5-HMF 61.14 %, debido al aumento de sitios ácido de Lewis a Brönsted, el catalizador resultó estable y reciclable en 4 ciclos continuando con rendimientos de 5-HMF consistentes<sup>42</sup>.

Torres *et al.* (2020) investigaron una serie de catalizadores basados en  $Al_2O_3$  y  $ZrO_2$ , estos catalizadores de óxido de  $Al_xZr_y$  se sintetizaron con diferente relación molar Al: Zr (10: 0, 7: 3, 5: 5, 3: 7 y 0:10) por el método de coprecipitación y evaluados en la conversión de glucosa a 5-Hidroximetilfurfural. La reacción se realizó en un sistema bifásico agua/MIBK (metil isobutil cetona) a 175 °C en presión de  $N_2$  en 3 h, por lo tanto, se obtuvieron valores de 97% conversión de glucosa, una selectividad de 50% y rendimiento de 46% 5-hidroximetilfurfural en 60 min de reacción en presencia del catalizador con una relación molar Al: Zr de 3:7. Se analizaron las propiedades de acidez y basicidad totales, así como las densidades de sitio para todos los catalizadores, sin embargo, existió una disminución de acidez progresivamente con el contenido de circonio, de tal manera que un mayor contenido de Al proporcionó catalizadores más sitios ácidos y básicos, de acuerdo con su carácter anfótero. Este catalizador  $Al_3Zr_7$  con la concentración más alta de sitios activos lograron una conversión total más rápida de 5-HMF en 60 min de reacción<sup>43</sup>.

Silahua *et al.* (2019) reportaron diferentes catalizadores de óxidos mixtos  $TiO_2$ - $ZrO_2$  (50/50% en peso) mediante el método sol-gel modificando la acidez y basicidad del catalizador con  $CH_3COOH$ ,  $HNO_3$ ,  $NH_4OH$  y  $NaOH$ . La producción de 5-HMF a partir de la conversión de glucosa se llevó a cabo a 175 °C y 30 bar de Argón en un sistema bifásico (THF/ $H_2O$ ). Obteniendo un 99% de conversión de glucosa y un rendimiento de 5-HMF 76% en 1 h 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, por esto, la relación de sitios ácidos se obtiene el máximo rendimiento de 5-HMF<sup>44</sup>.

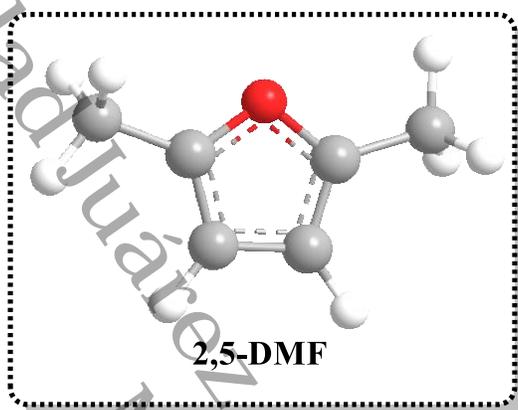


Los catalizadores siempre serán modificados ya que se busca la optimización para diferentes reacciones es el caso de sintetizar trióxidos mixtos, como los catalizadores presentados por Córdova *et al.* (2018)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$  sintetizados en diferentes condiciones de pH para la generar sitios ácidos que son de suma importancia en la conversión de glucosa a 5-HMF, el catalizador AlTi5WA con densidad de sitios de sitios ácidos de Lewis/Brönsted 2:1  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  se obtuvo un 70% de rendimiento 5-HMF en un sistema bifásico (THF/ $\text{H}_2\text{O}$ ) a 2 h de reacción, posteriormente se genera la rehidratación del 5-HMF disminuyendo el rendimiento y obteniendo ácido levulínico y ácido fórmico<sup>45</sup>.

Basándose en los resultados de las investigaciones anteriores reportadas, en este proyecto se investigó el estudio de catalizadores óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (ATZ), estos catalizadores fueron sintetizados por el método sol-gel. Las propiedades ácidas-básicas superficiales generadas por la variación de su composición de relación en porcentaje peso presentes en estos catalizadores y fueron estudiadas para determinar el efecto en la producción de moléculas de plataformas. Los sitios ácidos activos (Lewis o Brönsted) disponibles en la superficie del catalizador son necesarios para diferentes reacciones (isomerización, deshidratación) en la conversión de monosacáridos (fructosa y glucosa) a moléculas de plataforma como 5-hidroximetilfurano (5-HMF) y ácido levulínico (AL), ya que, estas moléculas son prometedoras para la producción de biocombustibles de segunda generación como el 2,5-dimetilfurano y  $\gamma$ -valerolactona.

#### 1.4. 2,5-Dimetilfurano (2,5-DMF)

El 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) es un compuesto heterocíclico de fórmula molecular  $C_6H_8O$  y su estructura química se puede observar en la **Figura 4**. Se considera una nueva generación de biocombustible alternativo para los motores de combustión interna, este biocombustible puede resolver la problemática de escasez de los combustibles fósiles y los problemas ambientales atmosféricos.



**Figura 4.** Molécula del 2,5-dimetilfurano.

Las investigaciones han demostrado que el 2,5-Dimetilfurano (2,5-DMF), puede reemplazar en los próximos años el uso de combustibles de origen fósil, las propiedades de este compuesto son de gran valor porque demuestra eficiencia energética y bajo impacto ecológico supliendo el ciclo del carbono a partir de la biomasa. Este biocombustible resultaría más óptimo que el etanol (EtOH) y tan eficaz como la gasolina, el 2,5-DMF (P.E.=92°C) tiene una temperatura normal de ebullición más alta que el etanol (P.E.=78.37°C), lo cual puede disminuir la pérdida de combustible por evaporación y los riesgos de explosión por gases volátiles. Los expertos describen que este biocombustible que tiene una eficiencia energética de 31.5 MJ/L, 40% mayor al etanol 21.3 MJ/L. Por lo tanto, el 2,5 DMF es químicamente estable y al ser insoluble en agua, evita la absorción de humedad del ambiente y la disminución de su rendimiento en el motor. Otra característica importante es su alto poder antidetonante (RON) de 119<sup>46</sup>, superior al del etanol y la gasolina estas comparación de propiedades se encuentran en la **Tabla 1**.

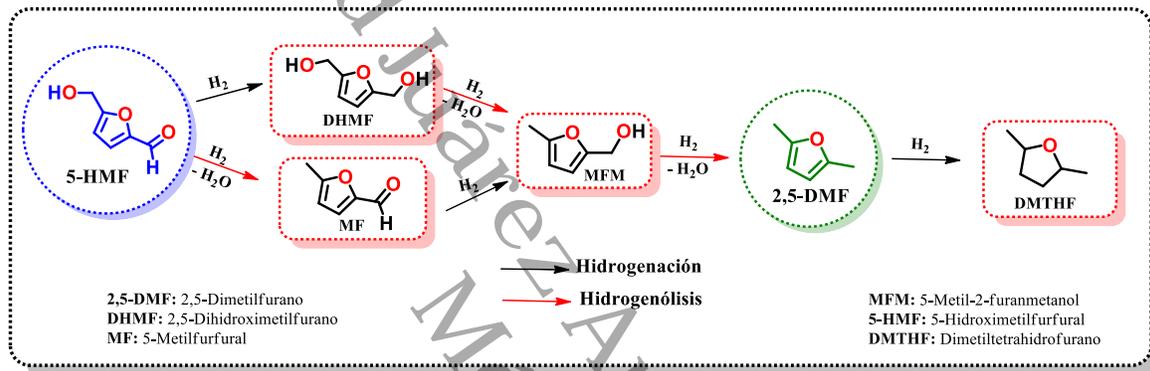


**Tabla 1.** Comparación de propiedades fisicoquímicas de 2,5-DMF, etanol y gasolina.

Propiedades	2,5 - DMF	Gasolina	Bioetanol
Fórmula molecular	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
Masa molecular (g/mol)	96.13	100-115	46.07
Densidad de líquidos (Kg/m <sup>3</sup> )	889.7	744.6	790.9
Densidad relativa de vapor	3.31	3-4	1.59
Calor latente de vaporización (KJ/mol, 20 °C)	31.91	38.51	43.25
Densidad de energía (MJ/L)	31.5	35	21.3
Punto de ebullición (°C)	92	96.3	78.4
Solubilidad en agua (25 °C)	inmiscible	inmiscible	miscible
Número de octano	119	95.8	110

### 1.5. Producción del 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF)

Este 2,5-DMF es un biocombustible de segunda generación, en donde los carbohidratos (glucosa, fructosa, etc.) extraídos de la biomasa lignocelulósica se transforman en moléculas de plataforma como el 5-HMF y posteriormente se somete una hidrogenación e hidrogenólisis catalítica produciendo el 2,5-DMF. La hidrogenólisis (desoxigenación) proceso importante para eliminar los compuestos oxigenados del 5-HMF para producir el biocombustible 2,5-dimetilfurano como se muestra en el **Esquema 4**.



**Esquema 4.** Rutas de hidrogenación e hidrogenólisis de 5-HMF a 2,5-DMF<sup>47</sup>.

Para producir este biocombustible de 2,5-DMF es necesario un catalizador monometálico o bimetálico heterogéneo soportado en un óxido mixto que realice la función de hidrogenar al grupo aldehído (-CHO) y posteriormente lleve a cabo la hidrogenólisis de los enlaces del grupo hidroximetil (CH<sub>2</sub>-OH) del 5-HMF. Algunas investigaciones recientes utilizan metales nobles, como Pd, Pt, Ru, Rh y Au a menores cargas de impregnación y metales no nobles, como Cu, Co, Ni y Fe a mayores cargas, estos metales tienen las propiedades adecuadas para producir 2,5-DMF.

Para los catalizadores basados en Níquel tienen grandes perspectivas para la hidrogenólisis selectiva de 5-HMF a 2,5-DMF. Zhu *et al.* (2018) informaron que la síntesis de 2,5-DMF fue catalizada por Ni Raney, sin embargo, encontró que múltiples subproductos generados por la hidrogenación del 5-HMF obteniendo bajos rendimientos y selectividad de 2,5-DMF. Esto debido a la fuerte capacidad de



hidrogenación del Níquel. Sin embargo Kong *et al.* (2014) lograron la síntesis conmutable de 2,5-DMF con un rendimiento del 96% sobre el Ni Raney, los excelentes rendimientos pueden explicarse por el hecho que al modificar un parámetro de reacción como es aumento de la temperatura (120 a 220 °C) promueve el paso a la desoxigenación del grupo hidroximetil produciendo alto rendimientos de este biocombustible, ya que, el Níquel facilita la reacción de hidrogenación pero tiene una capacidad de desoxigenación limitada a baja temperatura<sup>48</sup>.

Siddiqui *et al.* (2018) prepararon nanopartículas de óxido de níquel (NiO) a diferentes porcentajes (1 A 7% de Ni en Ni/WO<sub>3</sub>) soportadas en óxido de tungsteno nanoestructurado, demostrando la actividad del catalizador así como el alto rendimiento y selectividad del 2,5-DMF depende del aumento de carga del níquel, generando una hidrogenación selectiva de la molécula plataforma derivada de biomasa 5- HMF a 2,5-DMF, obteniendo un 99% de conversión de 5-HMF con 95% de selectividad de 2,5-DMF en 6 h de reacción<sup>49</sup>.

Huang *et al.* (2014) sintetizaron un catalizador bimetálico con metales no noble a base de carburo de níquel-tungsteno Ni-W<sub>2</sub>C/AC para la conversión de las moléculas plataforma 5-HMF al combustible líquido 2,5-DMF. Se demostró que interacción de reacción sobre diferentes catalizadores ayuda a comprender el papel del níquel y el carburo de tungsteno durante la reacción a menor carga relación de níquel 2Ni-30W<sub>2</sub>C/AC se obtiene 52% de rendimiento 2,5-DMF a mayor carga del níquel 7Ni-30W<sub>2</sub>C/AC el rendimiento aumenta a 96% de 2,5-DMF<sup>50</sup>.

Una de las propiedades superficiales muy importantes de los catalizadores son los sitios activos metálicos y ácido-base, estos sitios determinan la ruta de selectividad del producto deseado, es por eso que los catalizadores bifuncionales con estos sitios activos generalmente se emplean para diferentes reacciones como la hidrogenación, craqueo catalítico e isomerización simultáneos, etc.

Zhu *et al.* (2018) evaluaron un catalizador con Níquel impregnado en óxido de zirconio modificado con fosfato Ni/ZrP. Este catalizador genero la hidrogenación en





presencia de los sitios metálicos del níquel, así mismo, realizó la hidrogenólisis se llevó a cabo sobre los sitios ácidos de Lewis de Ni / ZrP, que es causada por las órbitas vacías de zirconio de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) a 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF), logrando un rendimiento de 68.1% de 2,5-DMF y una conversión del 100% de 5-HMF a 240 °C, 5 MPa de H<sub>2</sub> y 20 h<sup>51</sup>.

En una de sus investigaciones Kong *et al.* (2015) reportaron que la reacción de hidrogenólisis a baja temperatura (en particular sobre catalizadores con metales no nobles) es un desafío. Sin embargo sintetizó nanopartículas de níquel (NPs) al 36% de este metal con incrustaciones de filosilicato de níquel (NiSi-PS) y lo evaluó a temperaturas menores de 150 °C con presión de H<sub>2</sub> generando 90.2% de rendimiento 2,5-DMF. El rendimiento elevado se originó a partir de una sinergia las nanopartículas altamente dispersas y la sinergia entre los sitios activos, sin embargo, los sitios ácidos generados por la estructura de filosilicato de níquel del catalizador NiSi-PS generó una hidrogenólisis selectiva mostrando una conversión de 5-HMF de 2 veces de hidrogenólisis y de 3 veces en comparación con el Ni/SiO<sub>2</sub> impregnado material investigado anteriormente<sup>52</sup>.

Otro catalizador de Níquel soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derivado de compuestos similares a la hidrotalcita NiAl-CT a diferentes temperaturas de calcinación (300 a 850 °C) pueden convertir de manera eficiente y selectiva 5- HMF en 2,5-DMF, esto es debido al fuerte interacción de especies NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que generaron sitios metálicos y ácidos-básicos bifuncionales de la superficie logrando las reacciones simultaneas de hidrogenación e hidrogenólisis pero con una hidrogenación selectiva a 2,5-DMF obteniendo 91% de rendimiento de este biocombustible<sup>53</sup>.

Guo *et al.* (2020) reportaron un catalizador monometálico de 10 a 50 % a base de Níquel de Ni/ZSM-5 en donde se encontraron mezclas de fase del Níquel (Ni<sup>0</sup> y NiO) donde esta mezcla de fases generó sitios metálicos (Ni<sup>0</sup>) y los sitios ácidos de Lewis Ni<sup>2+</sup> (NiO) en la superficie del catalizador existiendo un sinergia equilibrada entre estos sitios disponibles para la hidrogenólisis selectiva a la producción de 2,5-DMF 96.2% con presión de H<sub>2</sub> en 7 h de reacción<sup>46</sup>.



Esta reportado que en las reacciones con presión de H<sub>2</sub> existe una baja selectividad para el 2,5-DMF, ya ocasiona la reducción adicional del anillo de furano produciendo 2,5-dimetiltetrahidrofurano (DMTHF) estos son los problemas principales en la hidrogenación selectiva de 5-HMF a 2,5-DMF. Sin embargo, una solución a esto es la transferencia de hidrógeno de moléculas donadoras de hidrógeno como ácidos y alcoholes entre los donantes de hidrógeno típicos son los alcoholes, tales como etanol, 2-propanol y ácido fórmico (AF)<sup>54</sup>.

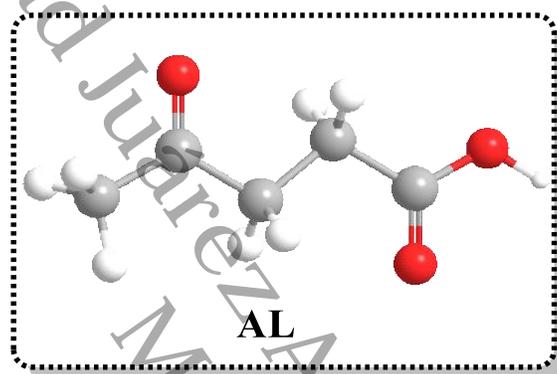
Yang *et al.* (2017) investigaron la influencia del ácido fórmico como un donador de hidrógeno sobre un catalizador bimetálico 2%Ni20%Co/C generando la hidrogenación/hidrogenólisis catalítica de 5-hidroximetilfurfural a 2,5-dimetilfurano con una mayor selectividad y rendimiento obteniendo 90% de rendimiento a condiciones de a 210 °C de este biocombustible, también se concluyó que el donador de hidrógeno no genera la hidrogenación espontanea del anillo furano<sup>55</sup>.

Han *et al.* (2020) prepararon y evaluaron catalizadores de sulfuro de níquel-molibdeno con soporte de alúmina mesoporoso Ni-MoS<sub>2</sub>/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este catalizador se usaron para la hidrogenólisis de 5-Hidroximetilfurfural para 2,5-Dimetilfurano en condiciones suaves 130 °C, 1 MPa H<sub>2</sub>, el catalizador 5Ni-7MoS<sub>2</sub>/mAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanzó un rendimiento del 95% de 2,5-DMF y el isopropanol puede cooperar con el hidrógeno molecular para mejorar el rendimiento de 2,5-DMF formando éteres que eran más fáciles de eliminar<sup>56</sup>. Jae *et al.* (2013) investigaron la hidrogenación por transferencia catalítica (CTH) utilizando alcoholes secundarios como donantes de hidrógeno (isopropanol) en catalizadores de rutenio soportados en carbón 5%Ru/C da como resultado la conversión selectiva de 5-HMF en 2,5-DMF obteniendo un rendimiento arriba del 80% a 190°C, presión de N<sub>2</sub><sup>57</sup>.

Basándose en estas investigaciones reportadas para la producción del biocombustible 2,5-DMF, el catalizador bimetálico NiW/ATZ estudiado en este trabajo debería presentar una sinergia de los sitios activos (metálicos, ácidos y básicos) disponibles en la superficie del catalizador.

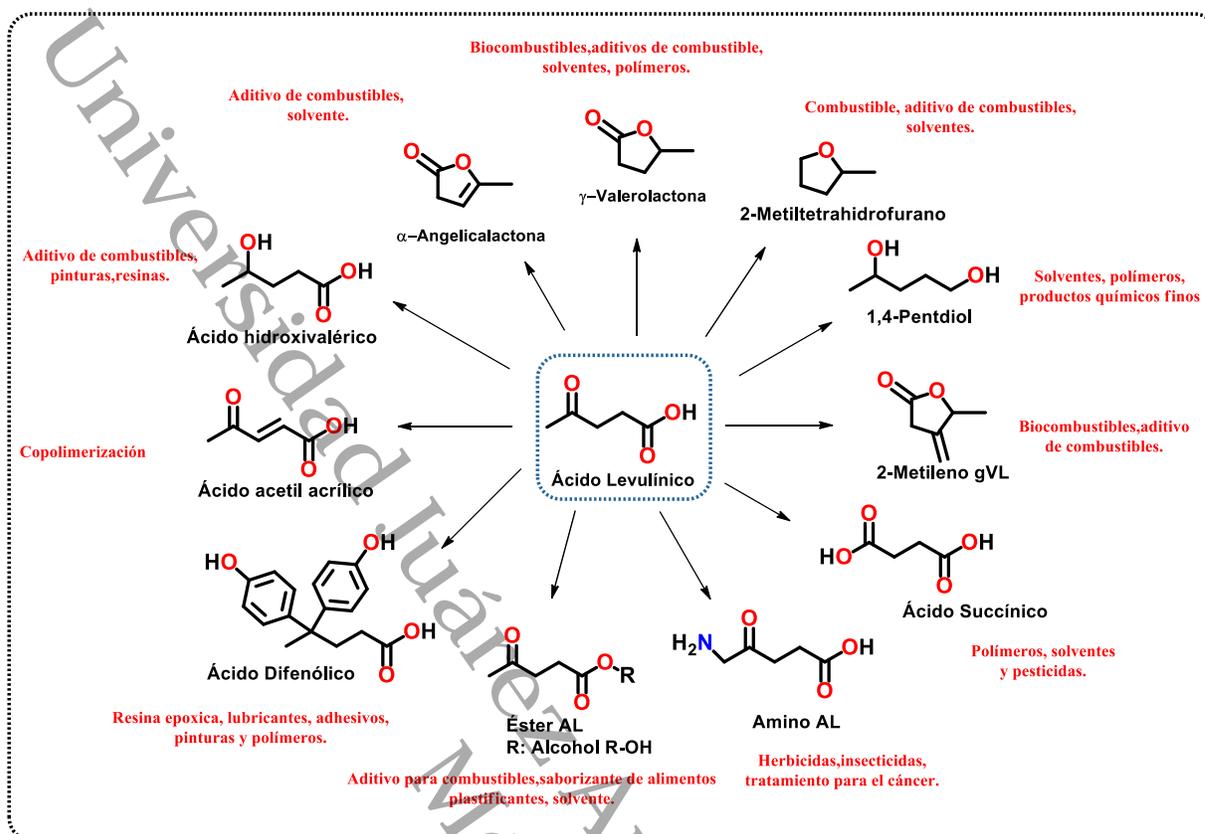
### 1.6. Ácido levulínico (AL)

El ácido levulínico (AL), también conocido como ácido  $\beta$ -acetilpropiónico, ácido 3-acetopropiónico, ácido  $\gamma$ -cetovalérico, ácido 4-oxopentanoico y ácido 4-oxovalerico, es un compuesto orgánico con fórmula molecular  $C_5H_8O_3$  y su estructura química se puede observar en la **Figura 5**. Presenta estructura sólida cristalina, es soluble en disolventes orgánicos polares como agua, etanol y dietiléter, pero insoluble en hidrocarburos alifáticos.



**Figura 5.** Molécula del ácido levulínico (AL).

Clasificada como una de las 12 moléculas plataforma moléculas block más importantes y prometedoras proveniente de la biomasa lignocelulósica como se observa en la **Figura 3**, porque puede cubrir de manera eficaz muchas de las atribuciones de productos químicos de aplicación industrial en el **Esquema 5** están los derivados de AL de alto valor agregado.



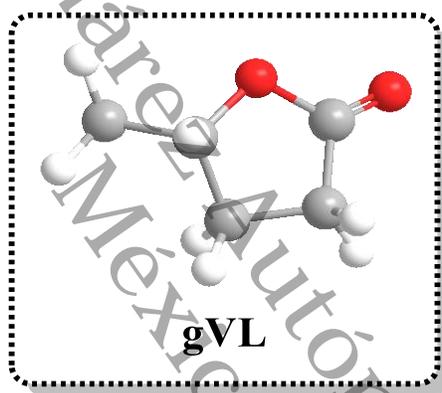
Esquema 5. Derivados del ácido levulínico<sup>58</sup>.

Al contener un grupo cetona y un grupo carboxilo, posibilita múltiples opciones posibles de reacciones, el ácido levulínico es un precursor para la síntesis de intermediarios útiles tales como ácido pentanoico y 2-metiltetrahidrofurano, puede llevar a cabo una esterificación del ácido levulínico resultando a levulinato de etilo para producir biocombustibles potenciales como  $\gamma$ -Valerolactona.

El ácido levulínico resulta del proceso de la conversión de azúcares provenientes de la biomasa lignocelulósica en donde la síntesis del AL se da a partir de rehidratación del 5-HMF como se muestra en el **Esquema 3**.

### 1.7. $\gamma$ -Valerolactona (gVL)

La molécula  $\gamma$ -valerolactona (gVL) es un éster cíclico de cinco átomos de carbono con fórmula  $C_5H_8O_2$  como se muestra en la **Figura 6**. Es un líquido incoloro estable en condiciones normales y tiene un olor dulce y herbáceo, también se encuentra de forma natural en algunas frutas. Presenta las características más importantes de un líquido sostenible: es renovable, fácil y seguro de almacenar, no es tóxico, tiene baja temperatura de fusión ( $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), alta temperatura de ebullición ( $207\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), no se descompone ni degrada con el tiempo tiene estabilidad a temperaturas moderadas y no forma peróxidos en el aire, es miscible con el agua y con numerosos compuestos orgánicos, favoreciendo su biodegradación<sup>59</sup>.



**Figura 6.** Molécula de la  $\gamma$ -valerolactona.

Las propiedades fisicoquímicas importantes de gVL mencionadas lo hace un compuesto que puede ser aprovechado como un disolvente, como aditivo apto para carburantes líquidos, como aditivo en perfumes y comida como se muestra en el **Esquema 6** Derivados de  $\gamma$ - valerolactona en moléculas químicas versátiles con gran aplicación industrial mencionadas.





Una de las aplicaciones mencionadas importantes gVL es como aditivo para combustibles, se han realizado comparaciones con mezclas de gasolina de un 90%v/v y un 10%v/v de etanol o gVL mostrando números de octano similares. La mezcla con GVL mejora la combustión debido a su baja presión de vapor. Por otro lado, ha mostrado propiedades de combustible muy similares y se ha sugerido como combustible líquido atractivo in embargo aún no se ha probado como combustible solo, pero tiene un alto potencial, ya que tiene una energía de combustión muy similar al etanol (35MJ/L) y mayor densidad energética.

Actualmente, se está investigando y desarrollando la tecnología para utilizar gVL como precursor de biocombustibles (alcanos  $C_8/C_{18}$  y 2-metiltetrahidrofurano) y de compuestos químicos de alto valor, como el 1,4-pentanodiol, el metil pentanoato, líquidos iónicos y polímeros<sup>61</sup>.



### 1.8. Producción de la $\gamma$ -valerolactona (gVL)

Para la producción de gVL es accesible a partir de los azúcares obtenidos de biomasa lignocelulósica con catalizadores heterogéneos. La síntesis de la gVL se lleva a través de dos reacciones muy importantes que son la hidrogenación y deshidratación del ácido levulínico, pero para producir AL parte de la deshidratación molécula de plataforma 5-HMF.

La principal desventaja de los catalizadores heterogéneos basados en metales nobles es su elevado costo, por lo tanto, es importante el desarrollo de catalizadores basados en metales no nobles con propiedades de hidrogenación como Níquel, Cobre, Tungsteno etc.

El Níquel tiene propiedades de hidrogenación que lo hace un buen candidato para la conversión de ácido levulínico a  $\gamma$ -valerolactona. Fang *et al.* (2019) realizaron la síntesis del catalizador de níquel soportado en carbón Ni/C variando el contenido de níquel de 1 a 8 % calcinados a 400 °C, generó una buena dispersión y tamaño de partícula presentando especies de níquel Ni<sup>0</sup> y Ni<sup>2+</sup>, estas especies metálicas llevaron a cabo la hidrogenación del ácido levulínico (AL) a  $\gamma$ -Valerolactona (gVL) en agua 120 a 220 °C con presión de H<sub>2</sub>, obteniendo un rendimiento 94.5% de gVL y una buena estabilidad hasta 5 ciclos sin pérdida de actividad catalítica<sup>62</sup>.

Hengst *et al.* (2015) prepararon catalizadores de Níquel soportado en gamma alúmina Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes métodos de impregnación, como impregnación vía húmeda (WI), humedad incipiente (IWI), precipitación (P) y pirolisis (FSP) generando distintas especies de níquel (Ni<sup>0</sup>, NiO) y tamaños de partícula. Se evaluó catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_IWI con mezclas de fase Ni/NiO y tamaño de partícula de 7 nm en varios alcoholes resultando que los alcohol secundario como el isopropanol dio el mayor rendimiento de gVL (34% a 87% de conversión de AL) A 150 °C con presión H<sub>2</sub>, la desventaja condujeron a una serie de reacciones secundarias que solo podían ser suprimidas por altas presiones de hidrógeno (> 20 bar), el agua como disolvente dio como resultado una selectividad gVL del 100% y el rendimiento de la gVL aumentó al 92% con una conversión de AL del 100%<sup>63</sup>.





Peddakasu *et al.* (2019) examinaron el efecto de incorporación de 2% de V como Ta, Nb en catalizadores de 10% de níquel los catalizadores resultantes fueron Ni/TiO<sub>2</sub>, NiV/TiO<sub>2</sub> y NiNb/TiO<sub>2</sub>. El catalizador 10% Ni2%Nb/TiO<sub>2</sub> demostró una alta selectividad hacia la  $\gamma$ -valerolactona en comparación con otros catalizadores a temperaturas altas 275 °C, utilizando agua como disolvente y presión de H<sub>2</sub>. La alta selectividad de gVL sobre el catalizador de Ni-Nb/TiO<sub>2</sub> se atribuye a la presencia de una alta proporción de sitios ácidos de Lewis junto con especies de Ni metálico finamente dispersas en la superficie del catalizador. En estas condiciones de reacción de temperaturas elevada y una elevada acidez de sitios ácidos de Lewis llevan a la formación de enoles del ácido levulínico y la formación de  $\alpha$ ,  $\beta$  -ángélica Lactona que posteriormente se hidrogenan con la presencia de sitios metálicos que finalmente se generan los altos rendimientos de gVL<sup>64</sup>.

Sakakibara *et al.* (2019) sintetizaron un catalizador con 20% de níquel sobre óxido de Zirconio Ni/ZrO<sub>2</sub> mostró una alta actividad para la conversión de hidrogenación de levulinato de metilo y ácido levulínico a  $\gamma$ -valerolactona, usando 2-propanol como donante de hidrógeno. El rendimiento de gVL del 94% a 100 °C y del 92% incluso a 90 °C para la hidrogenación de levulinato de metilo. Para la hidrogenación de ácido levulínico, el rendimiento de gVL del 86% se alcanzó a 120 °C. Concluyendo que el níquel en el catalizador Ni/ZrO<sub>2</sub> contribuyó en gran medida a la hidrogenación del sustrato y el ZrO<sub>2</sub> tenían una alta actividad para la lactonización del producto hidrogenado<sup>65</sup>.

Gundeboina *et al.* (2019) prepararon un óxido mixto Ni-Al-Ti por el método de coprecipitación variando su composición, este óxido mixto es un precursor de hidrotalcita de Ni-Al-Ti se identifica como un catalizador eficaz para la hidrogenación de ácido levulínico (AL) a  $\gamma$ -Valerolactona (gVL). Se comprobó que los catalizadores Ni-Al y Ni-Ti mostraron una buena conversión de AL, pero el catalizador mixto Ni-Al-Ti dio como resultado una conversión del 99.9% AL y 99.8% de rendimiento gVL, lo que sugiere una mayor sinergia entre Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> en la promoción de la reacción. La alta actividad catalítica y selectividad del Ni-Al-Ti puede atribuirse principalmente a sus propiedades ácidas, este catalizador Ni-Al-Ti a un mayor



número de sitios ácidos de Lewis como sitios metálicos disponibles en la superficie del catalizador, Finalmente, se concluye que el óxido mixto derivado de hidrotalcita Ni-Al-Ti es reutilizable y no noble, demostrando rendimientos de gVL altos a 280 °C con presión de H<sub>2</sub><sup>66</sup>.

Song *et al.* (2017) sintetizaron un catalizador de metal no noble con heterouniones Ni/NiO para la hidrogenación eficiente del ácido levulínico a  $\gamma$ -Valerolactona en condiciones suaves. El catalizador NiO-523 con especies NiO (Ni<sup>2+</sup>) y Ni (Ni<sup>0</sup>) metálico contienen una relación equilibrada general la hidrogenación de ácido levulínico hacia gamma Valero Lactona generando un 99.9% de conversión y selectividad de gVL en 2 h de reacción a 120 °C con presión de H<sub>2</sub><sup>67</sup>.

Singh *et al.* (2018) realizaron un estudio sobre la conversión de ácido levulínico genero productos como (AL) en Levulinato de Metilo (LM) y  $\gamma$ -Valerolactona (gVL) utilizando un catalizador de níquel Ni/NiO separable magnéticamente y de gran superficie específica. La hidrogenación de ácido levulínico sobre el catalizador Ni/NiO mostró una alta actividad para la formación de  $\gamma$ -Valerolactona a 110 °C a 40 bar de presión. La presencia de acidez de Lewis Ni<sup>2+</sup> y los sitios activos metálicos Ni<sup>0</sup> superficiales generados por las especies Ni/NiO son los responsables a la esterificación del ácido levulínico a Levulinato de Metilo que posteriormente se hidrogena a gVL con un rendimiento del 94% a 110 °C en metanol, esta elevada actividad es la mejor reportada de los catalizadores basados en Ni (RANEY Ni y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>68</sup>.

Kumar *et al.* (2016) examinaron catalizadores con 20% el Ni soportado sobre SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> para la hidrogenación de ácido levulínico a  $\gamma$ -Valerolactona a 270 °C y presión ambiente. Los sitios ácidos-base y metálicos superficiales son de suma importancia en la obtención de gVL, este catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> con la relación de ácidos Lewis y Brønsted más baja (0.05) fue el catalizador más activo generando el 90% de rendimiento de gVL en 6 h de reacción que los catalizadores de Ni/ZrO<sub>2</sub> (60% de gVL) y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (71% de gVL), sin embargo, se producen disminución de rendimiento dos de gVL a ácidos valericos en condiciones de 270 °C y con presión de H<sub>2</sub>. En esta investigación se reporta que la cantidad de



sitios ácido de Lewis dan la formación de  $\alpha$ -Angélica Lactona, posteriormente se genera la hidrogenación para la formación de gVL, debido a que existe sitios ácidos de Brönsted son responsable de la apertura del anillo de gVL al ácido valérico<sup>69</sup>.

Shimizu *et al.* (2014) evaluaron una serie de base de metal (Ni, Co, Cu y Fe) y óxidos de metálicos (Mo, V, y óxidos de W) soportados en carbono para la reacción de hidrogenación en fase líquida de ácido levulínico a  $\gamma$ -Valerolactona en presión de H<sub>2</sub> a 140 °C por 5 h. El catalizador bimetalico 10%Ni-7%MoO<sub>3</sub>/C prerreducido a 500 °C mostró la actividad más alta produciendo 99% d rendimiento de la gVL, esto puede deberse a las especies de Ni<sup>0</sup> metálico y especies de MoO<sub>2</sub> responsable de la actividad catalítica<sup>70</sup>.

Yoshida *et al.* (2017) realizaron la Hidrogenación en fase de vapor de ácido levulínico (AL) a  $\gamma$ -Valerolactona (gVL) en un catalizador bimetalico soportado en óxido de silicio CuNi/SiO<sub>2</sub> con diferentes relaciones en peso de Cu-Ni con presión de H<sub>2</sub>. Los catalizadores monometálicos 20%Ni/SiO<sub>2</sub> y 20%Cu/SiO<sub>2</sub> generaron buenos rendimientos. La actividad mejoró a la incorporación de un segundo metal, por lo tanto, estos catalizadores bimetalicos Cu-Ni generaron una mayor resistencia al envenenamiento por carbono en la superficie del catalizador. A diferencia de los catalizadores en informes anteriores, el catalizador bimetalico 6%Cu14%Ni/SiO<sub>2</sub> exhibió un alto rendimiento catalítico: rendimiento de gVL superior al 99% con una alta productividad<sup>71</sup>.

Fang *et al.* (2020) evaluaron un catalizador bimetalico con nanopartículas de cobre y níquel altamente dispersas en un soporte mesoporoso ordenado (SBA-15) NiCu/SBA-15 para la reacción de hidrogenación de transferencia catalítica de Levulinato de metilo (LM) a  $\gamma$ -Valerolactona (gVL). El catalizador 5%Ni5%Cu/SBA-15 (EG) muestra una conversión más alta y una mayor selectividad hacia gVL de reacción a 140-170 °C usando isopropanol como disolvente y donador de hidrógeno. Los resultados mostraron que tuvo una actividad mucho mejor, proporcionando 91.3% de conversión de LM con 89.7% de selectividad hacia GVL en 3 h a 140 °C, esta aumento de actividad se debe a la impregnación del segundo



metal, ya que catalizadores monometálicos Ni y Cu en SBA-15 (EG) esta actividad es inferior. La alta homogeneidad, la distribución uniforme de las nanopartículas en los canales mesoporosos y la fuerte interacción entre las nanopartículas metálicas con SBA-15 contribuyen a un desempeño catalítico superior<sup>72</sup>.

Basado en los antecedentes de la producción de la  $\gamma$ -Valerolactona (gVL), existen varios parámetros (catalizador, temperatura, sitios ácidos, básicos y metálicos, etc.) para obtener rendimientos muy altos. En este trabajo es catalizador bimetalico NiW/ATZ también fue evaluado debido a que tiene propiedades adecuadas para la obtención de rendimientos altos de este biocombustible de segunda generación.



## II. SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS, CATALIZADORES MONO Y BIMETÁLICOS



## 2.1. Desarrollo experimental

## 2.2. Síntesis de los materiales

En este capítulo se describe a detalle la síntesis de los soportes óxidos mixtos y catalizadores (mono y bimetalicos). Todos los catalizadores heterogéneos se sintetizaron en el laboratorio de síntesis y caracterización de materiales catalíticos, materiales anticorrosivos y de protección ambiental, ubicado en el Centro de Investigación e Ciencia y Tecnología (CICTAT) de la DACB-UJAT. Se utilizó el método sol-gel para la síntesis de los soportes (ATZ). Para las fases activas y promotores metálicos se empleó método de impregnación vía húmeda y método de suspensión para depositar con distintos porcentaje en peso de los metales níquel y tungsteno para obtener los catalizadores bimetalicos NiW/ATZ.

## 2.3. Preparación de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método sol-gel

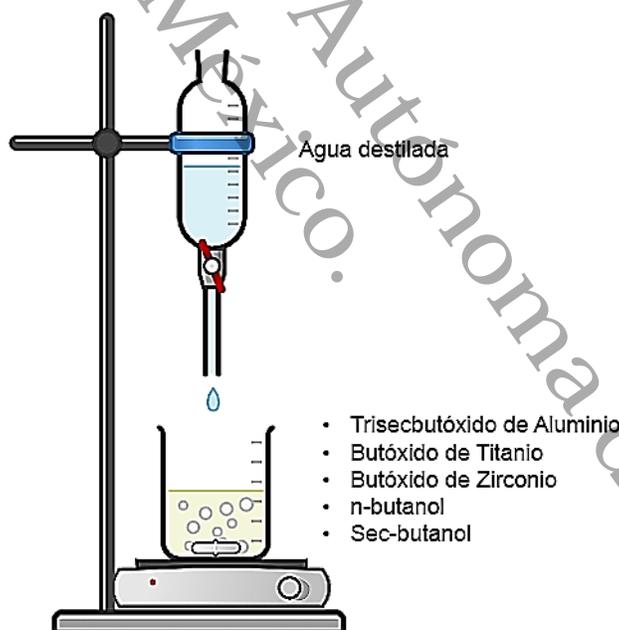
El método sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y sus propiedades. Una ventaja de utilizar este método, es que necesita menor temperatura en comparación con los métodos (coprecipitación, hidrotermal, etc.). Este método es una ruta química que inicia con la formación de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis-condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al xerogel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento<sup>73</sup>. En la **Tabla 2** se pueden observar la variación en porcentajes para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ .

**Tabla 2.** Variación de porcentaje en peso para la obtención de los soportes óxidos mixtos.

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	Clave ATZ
33%	33%	33%	<b>ATZ1</b>
40%	40%	20%	<b>ATZ2</b>
20%	40%	40%	<b>ATZ3</b>
30%	30%	40%	<b>ATZ4</b>

En este trabajo, se sintetizaron 4 catalizadores óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  por el método sol-gel a temperatura ambiente variando su composición en peso, como precursores metálicos se utilizó Trisecbutóxido de aluminio  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$  (97% Aldrich), Butóxido de titanio (IV)  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$  (97% Aldrich), Butóxido de Zirconio  $\text{Zr}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$  (80% Aldrich), la síntesis se llevó a cabo en un vaso precipitado con los alcóxido metálicos con una mezcla de n-butanol (99.9 %, Baker) y sec-butanol, manteniendo una agitación constante. Finalmente se dejó a un goteo lento de agua destilada como se muestra en la **Figura 7**.

Se utilizaron las siguientes relaciones con el fin de obtener materiales porosos: alcóxido/butanol=1/8 en volumen y alcóxido/agua=1/16 en volumen. Terminada la adición, se dejó con agitación durante 24 h para obtener el gel. Posteriormente se obtuvo un gel que se sometió a un proceso de secado en una estufa a 120 °C durante 48 h. Estos materiales se sometieron a un proceso térmico de calcinación de 550 a 850 °C durante 12 horas a 2 °C/min.



**Figura 7.** Esquema de la preparación de soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  por el método sol-gel.



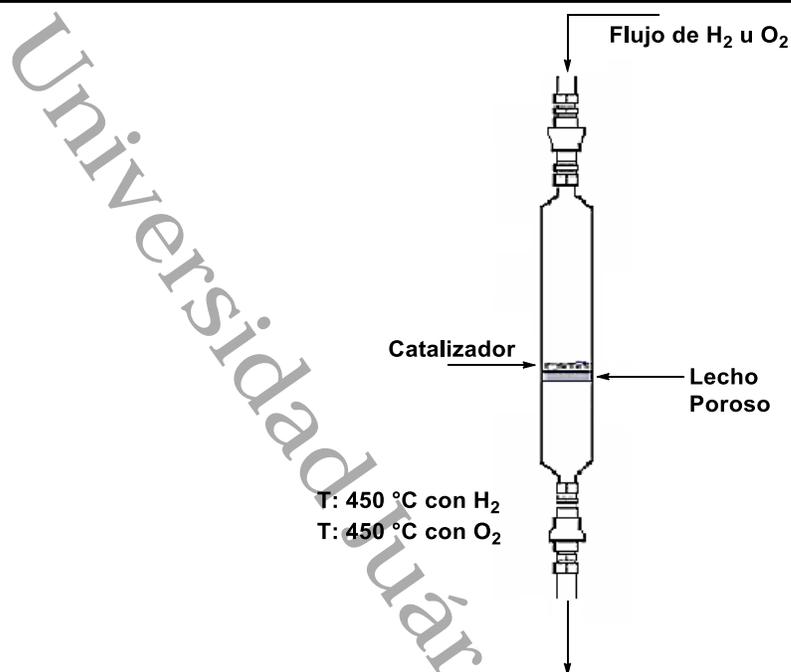
#### 2.4. Preparación del catalizador monometálico Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> por método de impregnación vía húmeda (IVH)

En el método de impregnación por vía húmeda se basa en el volumen del poro se satura con disolvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto (sal precursora) se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión<sup>74</sup>. La impregnación de los catalizadores monometálicos de níquel se llevó a cabo por el método de vía húmeda con el 15 % de Níquel en 5 g de soporte, se realizó a partir de una disolución de 100 mL de agua bidestilada con la sal precursora de Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma- Aldrich) posteriormente se adicionó en un matraz balón en donde se agregaron 5g de soporte, se mantuvo en agitación en el equipo de rotavapor por 4 h como se muestra en la **Figura 8**. Se separó a vacío por rotavapor a una temperatura de 60 °C, para eliminar la humedad del material se deja en la estufa 12 h a 120 °C. Se sometió a un proceso de calcinación como se muestra en la **Figura 9** a 2 °C/min en flujo de O<sub>2</sub> a 400 °C, posteriormente se llevó a cabo la reducción en flujo de H<sub>2</sub> a 400 °C por 4 h.



**Figura 8.** Esquema de la preparación de catalizador monometálico Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> por el IVH.





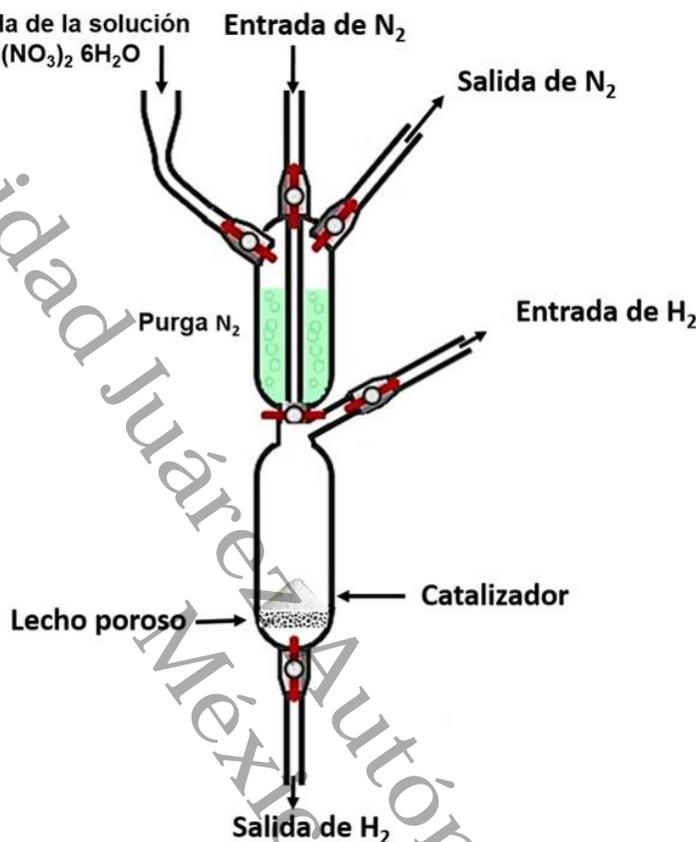
**Figura 9.** Esquema del sistema de tratamiento térmico de catalizadores monometálicos Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> por el IVH.

## 2.5. Preparación del catalizador monometálico Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> por método de suspensión (MS)

El método consiste en depositar una cantidad de 2 gramos del catalizador, en la **Figura 10** se muestra el sistema, el material se purgó el reactor con nitrógeno durante 10 min a temperatura ambiente, después el catalizador se redujo con H<sub>2</sub> durante 3 h a una temperatura de 300 °C, después de la reducción se dejó enfriar la muestra con hidrógeno hasta alcanzar la temperatura ambiente, se continuo a purgar el reactor con N<sub>2</sub> por 30 min.

Se adicionaron la solución Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma- Aldrich) en 20 mL de agua destilada, posteriormente se purgo con N<sub>2</sub> por 10 min, se introdujo una solución de níquel al 15% en el área de desgasificación y se le hizo burbujear N<sub>2</sub> cuidadosamente para eliminar las trazas de oxígeno, se adicionó la solución de níquel al reactor donde se encontraba el soporte ATZ y se burbujeo N<sub>2</sub> por una hora para que la reacción se llevara a cabo. El catalizador monometálicos preparado se

secó con  $H_2$  a temperatura ambiente por 12 h para secarlo. Se activó a una temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y una velocidad de calentamiento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 4 h.



**Figura 10.** Sistema de síntesis para la preparación de los catalizadores  $Ni/Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2$  por el método de suspensión.

## 2.6. Preparación del catalizador bimetalico $NiW/Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2$ por el método impregnación vía húmeda

Para la impregnación de Tungsteno al 2.5 % en los catalizadores monometálicos  $Ni/ATZ$  se llevó a cabo por el método vía húmeda, se utilizó la sal precursora metatungstato de amonio hidratado de  $H_{26}N_6O_{40}W_{12} \cdot X H_2O$ . Se preparó una disolución de esta sal metálica de W al 2.5% en 50 mL de agua bidestilada en un matraz balón en donde se adicionó el catalizador monometálico, posteriormente se dejó en agitación en rotavapor por 4 horas y se secó a vacío a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , posteriormente se secó en la estufa 12 h a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente se sometió a un proceso de calcinación con flujo de  $H_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h.



## 2.7. Técnicas de caracterización de los catalizadores sintetizados

La técnicas de caracterización para este estudio fueron elegidas de tal manera que se pueda explicar el comportamiento de la composición, propiedades texturales y morfología de los soportes y catalizadores.



### 2.7.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC)

Es un análisis térmico donde se determinan las propiedades físicas de los compuestos químicos y materiales en función de la temperatura controlada.

El Análisis Termogravimétrico (TGA) registra la evolución de la masa pérdida o ganancia (descomposición, por deshidratación, por pérdida de disolvente, etc.) de la muestra en función de la temperatura. En la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) proporciona información sobre los efectos térmicos causados por cambios de entalpía (la fusión, la cristalización, las transformaciones polimórficas, etc.) de la muestra en función de la temperatura. En condiciones de flujo de Argón 20 PSI, una velocidad de calentamiento a 10 °C/min, desde temperatura ambiente a 1000 °C, en un crisol de platino. En un analizador DSC-TGA simultaneo con el equipo LABSYS EVO STA.



### 2.7.2. Fisisorción de Nitrógeno

Esta técnica permite determinar las propiedades físicas del material como el área específica del soporte así como el tamaño y volumen de poros. La caracterización de las propiedades texturales de los soportes se llevó a cabo por adsorción física de N<sub>2</sub> (Praxair 5.0 U.A.P.) a -196 °C mediante un equipo marca Micromeritics Modelo TriStar II. Se efectuaron determinaciones de área específica (S<sub>g</sub>) empleando el método B.E.T. (Brunauer, Emmet, & Teller,.) volumen de poros (V<sub>p</sub>) y distribución de diámetro de poros (DP) por el método BJH.



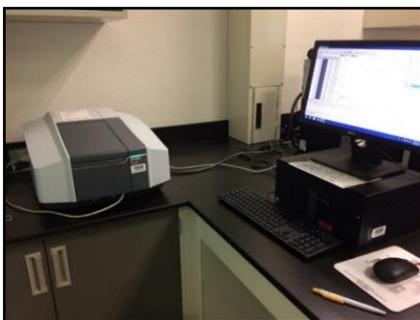
### 2.7.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica nos permite la identificación de fases cristalinas, la determinación de transiciones de fase, tamaños promedios de cristal y fenómenos de cristalización se realizaron por difracción de rayos X para polvos. El equipo utilizado fue un difractor marca Bruker AXS modelo D2 Phaser, equipado con un tubo de Cu, siendo la radiación correspondiente a la transición  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda de 1.5418 Å de 20° a 80° en la escala 2 $\theta$ , en un paso de 0.02° y con un tiempo de paso de 1 segundo, con el detector rápido ojo de lince modo 1D y porta muestras para 6 muestras automatizado.



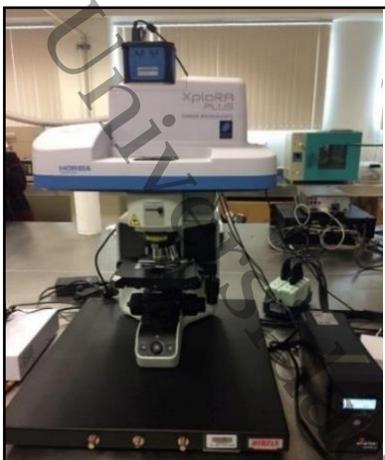
### 2.7.4. Espectroscopía Infrarroja de Transformada con Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica versátil 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 y 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.



### 2.7.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)

Presencia de plasmones de resonancia superficial ocasionados por nanopartículas metálicas depositadas sobre el material. Los espectros de reflectancia difusa de los soportes se obtuvieron con un espectrofotómetro SHIMADZU UV-2600, provisto con una esfera de integración, útil en el análisis de polvos. Se analizó la región de 200-800 nm utilizando  $\text{BaSO}_4$  como estándar blanco de reflectancia para la obtención de la línea base.



### 2.7.6. Espectroscopía Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de materiales o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El equipo utilizado fue un Espectrómetro Raman Xplora plus Raman microscope marca HORIBA con un Laser 532 nm con un tiempo de adquisición de 10 s.



### 2.7.7. Quimisorción por TPD-H<sub>2</sub>, TPD-CO<sub>2</sub> y el análisis de TPR-H<sub>2</sub>

Las técnicas de quimisorción a temperatura programada estudian el porcentaje de dispersión, área superficial metálica y tamaño promedio de cristalito. El TPR permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles e interacciones metal-soporte presentes en el catalizador

### Reducción a Temperatura Programada de Hidrógeno (TPR-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 se llevó a cabo 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, al cual 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. Después, se enfría 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 velocidad de calentamiento a 10 °C/min hasta llegar a 50 a 900 °C con una velocidad de flujo de 10 mL/min.



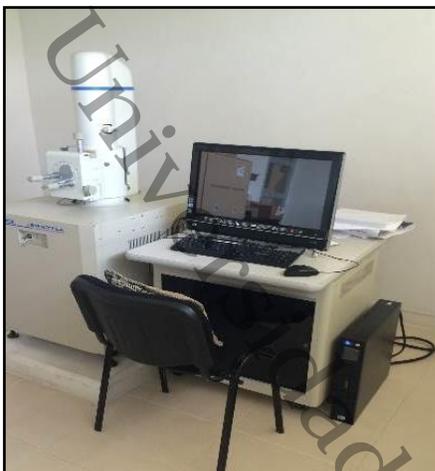
### **Desorción a Temperatura Programada de Hidrógeno (TPD de H<sub>2</sub>)**

Los TPD-H<sub>2</sub> de los catalizadores monometálicos se realizó en un equipo se llevó a cabo 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 50 mL/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 velocidad de calentamiento a 10 °C/min de 25 °C a 550 °C con una velocidad de flujo de 10 mL/min.

### **Desorción a Temperatura Programada de Dióxido de Carbono (TPD de CO<sub>2</sub>)**

Los TPD-CO<sub>2</sub> de los catalizadores monometálicos se realizó en un equipo se llevó a cabo 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 Helio de 50 mL/min. Después, se enfría a temperatura ambiente y se pasa un flujo de CO<sub>2</sub>. El análisis de TPD-CO<sub>2</sub> inicia utilizando argón a una velocidad de calentamiento a 10 °C/min y de 25 °C a 500 °C con una velocidad de flujo de 10 mL/min.

Para la Desorción a temperatura programada de Hidrógeno TPD de H<sub>2</sub> el porcentaje de dispersión de la superficie metálica y el tamaño de cristalito metálico y para la cuantificación de los sitios básicos la Desorción a temperatura programada de CO<sub>2</sub> para el níquel se calculó mediante la deconvolución del área bajo la curva de varios picos de desorción en diversas regiones de temperatura.



### 2.7.8. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los análisis de morfología de partículas correspondientes a los materiales sintetizados se efectuaron a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL, modelo JSM-6010LA de alto vacío con detector de energía dispersa EDS. Las muestras se colocaron 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 los elementos presentes en las muestras; las imágenes adquiridas se procesaron con el software InTouchScope



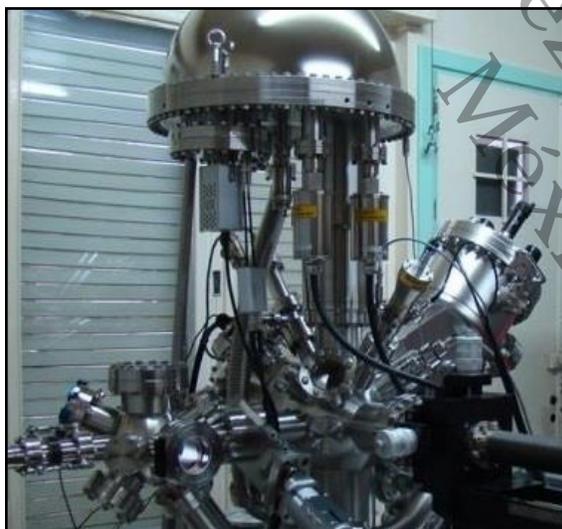
### 2.7.9. Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier de adsorción con Piridina (FT-IR Py<sub>ad</sub>)

Se analizaron las muestras sólidas por FTIR utilizando piridina (Py) como molécula sonda para determinar cuantitativamente y cualitativamente los sitios ácidos (Lewis/Brönsted) disponibles en la superficie del catalizador. Las muestras (polvo) fueron analizadas en forma de pastillas autosoportadas, esta pastilla (15 a 30 mg) fue sometida a un tratamiento térmico de 400 °C previamente a la activación in situ a vacío antes de adsorber la piridina con el fin de eliminar el agua adsorbida o impurezas en la superficie. Posteriormente se enfrió la pastilla a temperatura ambiente y se sometió a la piridina para ser absorbida en la superficie del sólido hasta llegar a la saturación y Finalmente el exceso de piridina fue evacuada mediante a vacío. Los análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro marca NICOLET FTIR modelo MAGNA 560 con resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 50 barridos con un detector DTGS. Los espectros fueron obtenidos para la desorción de piridina en un intervalo de temperatura de 50 a 400 °C.



### 2.7.10. Microscopía 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. Este análisis nos genera información más detallada de la morfología y tamaño (nm) de las nanopartículas.



### 2.7.11. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS) de Alta Resolución

Esta técnica nos brinda información sobre las especies metálicas como el estado de oxidación, los compuestos formados en el catalizador. 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 (BE) 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.





### 2.7.12. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN $H^1$ y $C^{13}$ )

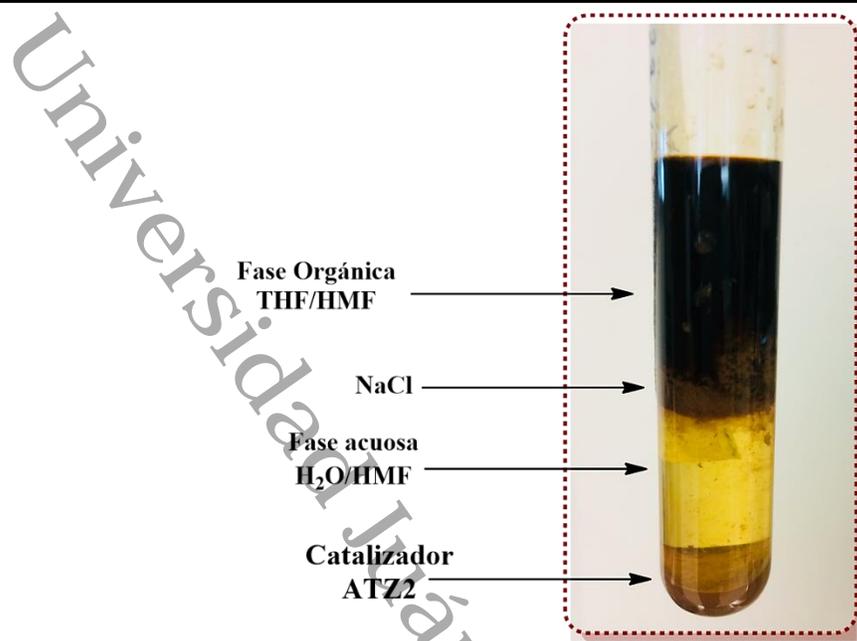
Los intermediarios de reacción por espectroscopia RMN  $H^1$ , DEPTQ  $C^{13}$  de Glucosa a 5-HMF.

La Resonancia Magnética Nuclear RMN es la técnica que proporciona mayor información estructural, esto se debe al estudio de los núcleos atómicos a través de un campo magnético. Los experimentos heteronucleares que permiten correlacionar núcleos distintos; por ejemplo el

$H^1$  y el  $C^{13}$ .

### 2.7.13. Análisis de productos de reacción 5-HMF por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear RMN $H^1$

Una vez completada la reacción por 3 h, el reactor se enfrió a temperatura ambiente. En la **Figura 11** se muestra el crudo de reacción del catalizador ATZ2, en donde el catalizador se filtró y la fase orgánica se separó por decantación, la fase orgánica recogida se dejó evaporar el solvente (THF) a temperatura ambiente y se pesó el producto bruto, los productos se midieron por RMN  $H^1$  para determinar el HMF y sus productos generados en la evaluación de monosacáridos como ácido fórmico (AF) y ácido levulínico (AL) utilizando un Espectrómetro de RMN Bruker, mod. Avance III 600 MHz, utilizando metanol deuterado (MeOD, 25 °C). Los espectros se procesaron con el programa MestReNova. RMN  $H^1$  (600 MHz, MeOD) (CHOA  $\delta$ : 9.54 ppm), ( $CH_B$ ,  $\delta$ : 7.42 ppm y  $CH_A$ ,  $\delta$ : 6.61 ppm), ( $CH_2$   $\delta$ : 4.64 ppm). Para AL ( $CH_2$   $\delta$ : 2.78 ppm y  $CH_2$   $\delta$ : 2.55 ppm), ( $CH_3$   $\delta$ : 2.19 ppm). Para AF ( $HCOOH$   $\delta$ : 8.12 ppm).



**Figura 11.** Crudo de reacción a 3 h del catalizador ATZ2 en la conversión de la D-glucosa a 5-HMF

#### 2.7.14. Análisis de productos de reacción 2,5-DMF por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear RMN H<sup>1</sup>

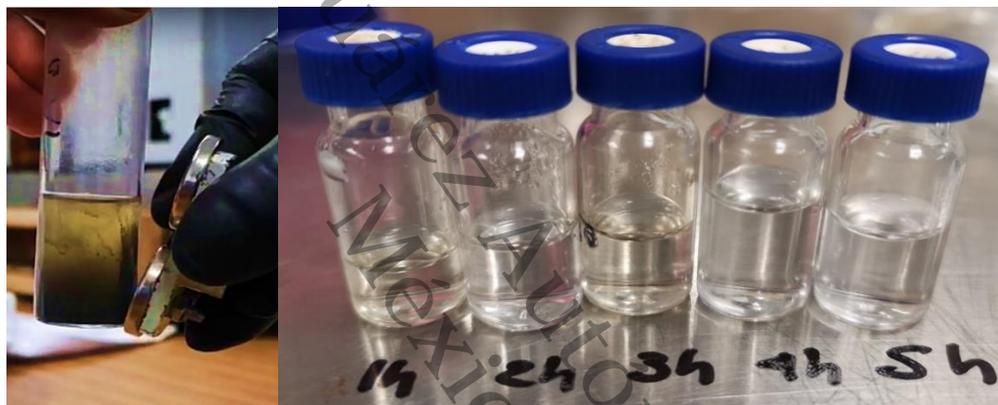
Una vez completada la reacción de 24 h, el reactor se enfrió a temperatura ambiente, el catalizador se separó del crudo de reacción por sus propiedades magnéticas como se muestra en la **Figura 12**. Al crudo de reacción se dejó evaporar el exceso del solvente (THF) a temperatura ambiente. Finalmente se analizó por RMN H<sup>1</sup> para identificar los productos por del 2,5-DMF y sus productos generados en la evaluación a través de un Espectrómetro de RMN Bruker, mod. Avance III 600 MHz, se usó Cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C).



**Figura 12.** Crudo de reacción de la conversión de 5-HMF a 2,5-DMF.

### 2.7.15. Análisis de productos de reacción de $\gamma$ -Valerolactona (gVL) por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear RMN $H^1$ y $C^{13}$

Una vez completada la reacción a 24 h, el reactor se enfrió a temperatura ambiente, el catalizador se separó del crudo de reacción por sus propiedades magnéticas como se muestra en la **Figura 13**. Al crudo de reacción se dejó evaporar el exceso del solvente (MeOH) a temperatura ambiente. Finalmente se analizó por RMN para identificar los productos generados en conversión del ácido levulínico a gVL y sus productos generados en la evaluación a través de un Espectrómetro de RMN Bruker, mod. Avance III 600 MHz, se usó Cloroformo deuterado ( $CDCl_3$ , 25 °C). Los espectros se procesaron con el programa MestReNova. RMN  $H^1$  (600 MHz,  $CDCl_3$ ).

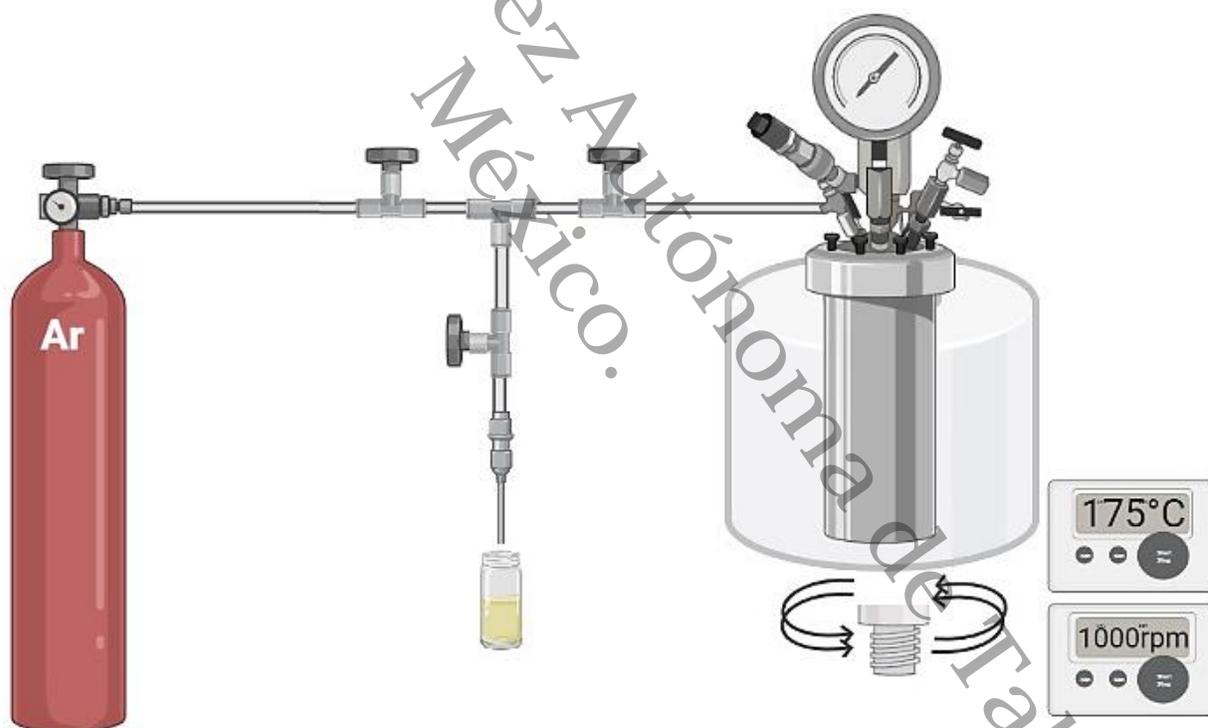


**Figura 13.** Crudo de reacción de la conversión de AL a gVL.

## 2.8. Evaluación de la actividad catalítica

## 2.9. Producción 5-HMF a partir de monosacáridos con óxidos mixtos ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ )

La evaluación catalítica para la producción de 5-HMF fue a partir de monosacáridos en un reactor de autoclave de acero inoxidable de 50 mL para alta presión y temperatura con calentador y agitador magnético como se muestra en la **Figura 14**. Se utilizaron 0.6 g de monosacárido (D-glucosa, D-fructosa) en una solución bifásica de 30 mL (75/25 THF/ $\text{H}_2\text{O}$ ) y 0.25 g de catalizador. Se añadió una cantidad de 1.2 g de NaCl. La reacción se efectuó en condiciones inertes presurizado con 30 bar de Ar y una temperatura de 175 °C con una agitación constante de 1000 rpm. Las muestras fueron filtradas con un filtro de jeringa de 0.22 mm antes de ser analizadas en el HPLC.



**Figura 14.** Reactor autoclave de alta presión y temperatura de 50 mL.

## 2.10. Análisis de 5-HMF por Cromatografía de fase líquida de alta resolución (HPLC)

Para la conversión de D-glucosa a 5-HMF se analizó por cromatografía en fase líquida de alta resolución como se muestra en la **Figura 15**. Se utilizó un cromatógrafo marca Shimadzu Prominence HPLC con una columna Restek modelo FORCE C18 fabricada en acero inoxidable con unas medidas de 250 mm de largo, 4.6 mm de diámetro interno y 5 mm tamaño de partícula. Con un detector UV con arreglo de diodos (PDA) a una longitud de onda de 284 nm, se utilizó como disolvente metanol a una relación de Metanol/Agua (80/20). Las condiciones de operación del HPLC fueron: temperatura del horno de 30 °C. La velocidad de flujo de 1 mL/min<sup>-1</sup> y un volumen de inyección de 5 µL. El rendimiento del 5-HMF se calculó mediante la siguiente ecuación 1:

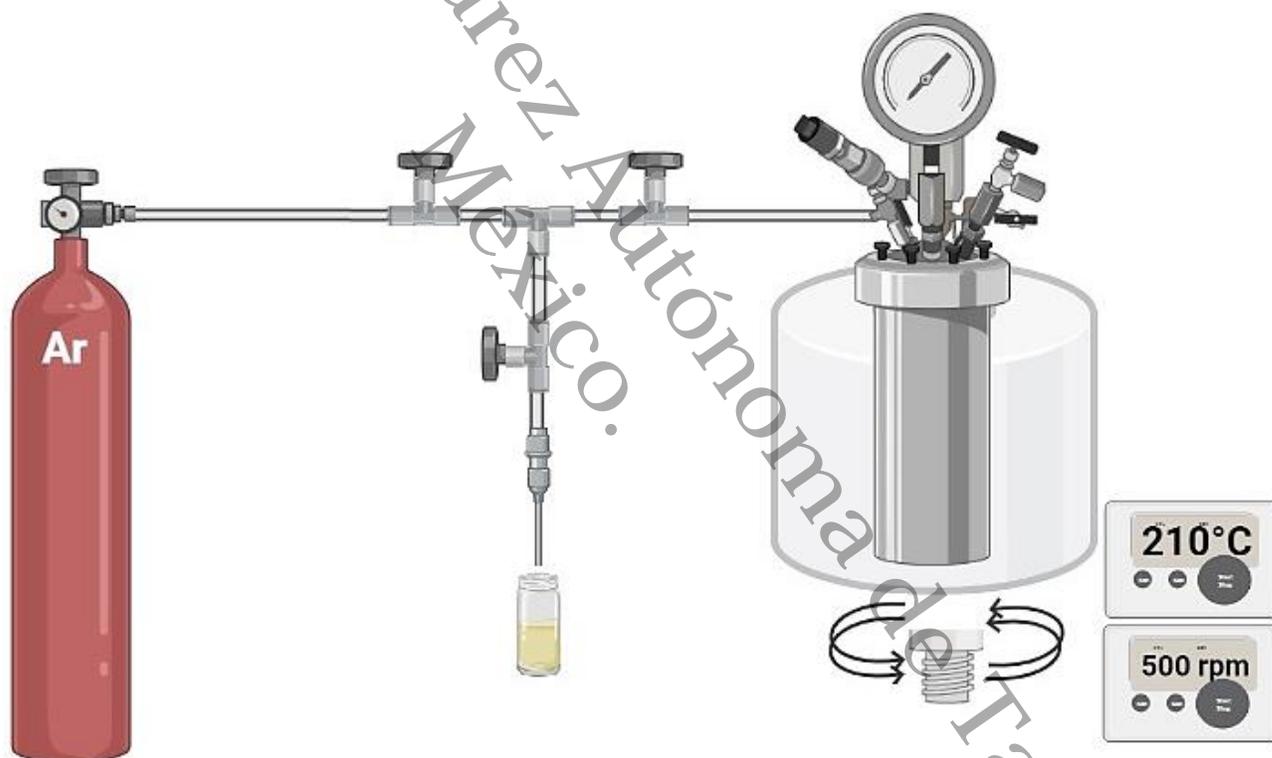
$$\% \text{ Rendimiento 5-HMF: } \left( \frac{\text{moles de 5-HMF producidos}}{\text{moles de D-glucosa iniciales}} \right) \times 100\% \quad \text{Ecuación 1}$$



**Figura 15.** Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC).

### 2.11. Producción del 2,5-dimetilfuran a partir de 5-hidroximetilfurfural con catalizadores mono y bimetálicos NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

La evaluación catalítica para la producción de 2.5-DMF a partir de 5-HMF se llevó a cabo en un reactor de autoclave de acero inoxidable de 50 mL para alta presión y temperatura con calentador y agitador magnético como se muestra en la **Figura 16**. El reactor fue alimentado con 0.252 g 5-HMF [Sigma-Aldrich 99.5% de pureza] en una solución 50 mL Tetrahidrofurano (THF), con 0.2 g de catalizador monometálicos, 0.86 mL (20 mmol) de Ácido Fórmico (HCOOH), utilizando como estándar interno Dodecano (0.245 mL) a condiciones inertes con 20 bar de Argón y una temperatura de 210 °C con una agitación constante de 500 rpm. Las muestras de reacción se tomaron a diferentes tiempos hasta 24 horas de reacción.



**Figura 16.** Reactor autoclave de alta presión y temperatura de 50 mL.

## 2.12. Análisis del 2,5-DMF por Cromatografía de Gases (CG)

El producto 2,5-DMF se analizó en cromatógrafo de Gases *Shimadzu GC-2010 Plus* como se muestra en la **Figura 17**, equipado con una columna Agilent y detector FID con una columna capilar HP-5 19091J-413 (30m x 0.32 mm x 0.25  $\mu$ m). La temperatura inicial de la columna de 40 °C se mantuvo durante 2 minutos, y luego, la temperatura se elevó a 2 °C/min hasta que se alcanzó 160 °C y se mantuvo durante 10 min. Por otra parte, se inyectaron 2  $\mu$ L de muestra con las siguientes condiciones: la temperatura del detector fue de 270 °C, la temperatura del inyector fue de 250 °C, con flujo de H<sub>2</sub> a 30 mL/min y 300 mL/min de aire, el gas portador fue He con un flujo de 25 mL/min. El rendimiento del 2,5-DMF se calculó mediante la siguiente ecuación 2:

$$\% \text{ Rendimiento 2,5-DMF: } \left( \frac{\text{moles de 2,5-DMF producidos}}{\text{moles de 5-HMF iniciales}} \right) \times 100\% \quad \text{Ecuación 2}$$



**Figura 17.** Cromatógrafo de Gases (GC)



### 2.13. Análisis de 5-HMF por Cromatografía de fase líquida de alta resolución (HPLC)

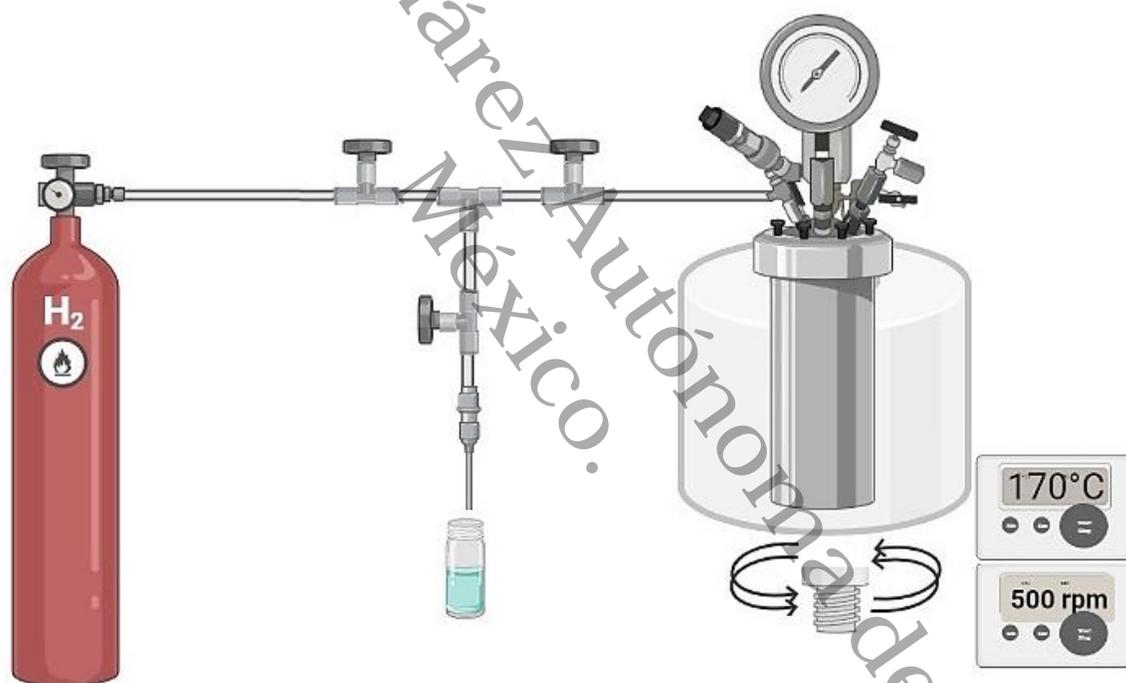
Para la conversión de 5-HMF a 2,5-DMF se analizó por cromatografía en fase líquida de alta resolución como se mostró en la **Figura 15**. Se utilizó cromatógrafo marca Shimadzu Prominence con una columna Restek modelo FORCE C18 fabricada en acero inoxidable con unas medidas de 250 mm de largo, 4.6 mm de diámetro interno y 5 mm tamaño de partícula. Con un detector UV con arreglo de diodos (PDA) a una longitud de onda de 284 nm, se utilizó como disolvente metanol a una relación de Metanol/Agua (80/20). Las condiciones de operación del HPLC fueron: temperatura del horno de 30 °C. La velocidad de flujo de 1 mL\*min<sup>-1</sup> y un volumen de inyección de 5 µL. La conversión del 5-HMF se calculó mediante la siguiente ecuación 3:

$$\% \text{ Conversión 5-HMF: } \left( \frac{\text{moles de 5-HMF consumidos}}{\text{moles de 5-HMF iniciales}} \right) \times 100\% \quad \text{Ecuación 3}$$



## 2.14. Producción de la $\gamma$ -valerolactona a partir de ácido levulínico con catalizadores mono y bimetálicos NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

La evaluación catalítica para la producción de la  $\gamma$ -Valerolactona (gVL) a partir ácido levulínico (AL) se llevó acabo en un reactor de autoclave de acero inoxidable para alta presión y temperatura de 50 mL con calentador y agitador magnético como se muestra en la **Figura 18**. El reactor fue alimentado con 0.6g de AL (Sigma-Aldrich 99.5% de pureza) en una solución 30 mL Metanol (MeOH), con 0.2 g de catalizador monometálicos, una presión de 40 bar de Hidrógeno (H<sub>2</sub>) y una temperatura de 170 °C con una agitación constante de 500 rpm. Las muestras de reacción se tomaron a diferentes tiempos hasta 24 horas de reacción.



**Figura 18.** Reactor autoclave de alta presión y temperatura de 50 mL.



## 2.15. Análisis de la $\gamma$ -Valerolactona (gVL) por Cromatografía de Gases (CG)

La conversión del Ácido Levulínico (AL) y el rendimiento de la  $\gamma$ -Valerolactona (gVL) se analizaron en cromatógrafo de Gases (GC) como se muestra en la **Figura 17**. Se usó un cromatógrafo *Shimadzu GC-2010 Plus* con una columna Agilent equipado con detector FID con una columna capilar HP-5 19091J-413 (30m x 0.32 mm x 0.25  $\mu$ m). La temperatura inicial de la columna de 80 °C se mantuvo durante 10 °C/min, se inyectaron 0.5  $\mu$ L de muestra con las siguientes condiciones: la temperatura del detector fue de 270 °C, la temperatura del inyector SPLIT fue de 250 °C, con flujo de H<sub>2</sub> a 30 mL/min y 300 mL/min de aire, el gas portador fue He con un flujo de 25 mL/min. Las muestras de reacción se tomaron a diferentes tiempos. El rendimiento de la  $\gamma$ -Valerolactona se calculó mediante la ecuación 4, mientras que la conversión y selectividad del Ácido Levulínico (AL) se calcularon mediante las ecuaciones 5 y 6, como se muestran a continuación:

$$\% \text{ Rendimiento gVL: } \left( \frac{\text{moles de gVL producidos}}{\text{moles de AL iniciales}} \right) \times 100\% \text{ Ecuacion 4}$$

$$\% \text{ Conversión AL: } \left( \frac{\text{moles de AL consumidos}}{\text{moles iniciales de AL}} \right) \times 100\% \text{ Ecuacion 5}$$

$$\% \text{ Selectividad gVL: } \left( \frac{\text{moles de gVL producidos}}{\text{moles de AL consumidos}} \right) \times 100\% \text{ Ecuacion 6}$$



**III. CARACTERIZACIÓN Y  
EVALUACIÓN CATALÍTICA  
DE LOS ÓXIDOS MIXTOS  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  EN LA  
CONVERSIÓN DE  
MONOSACÁRIDOS A  
5-HMF**



### 3.1. Resultados y discusiones de óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$

### 3.2. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido TGA-DSC simultáneo

Las muestras fueron examinadas antes de la etapa de tratamiento térmico para estudiar el efecto que sufre el material con respecto a la temperatura, en la **Figura 19**. Se muestran las curvas de TGA/DSC de polvos del soporte a temperaturas que van desde la temperatura ambiente  $25^\circ\text{C}$  hasta  $1000^\circ\text{C}$ , en la que se observa una curva termogravimétrica de TGA que corresponde a una descomposición térmica donde existe pérdida de humedad y compuestos volátiles durante el tratamiento<sup>75</sup>, se presenta una pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado, hasta que los soportes pierden 30% y 35% de masa llegando a estabilizarse a los  $550^\circ\text{C}$ .

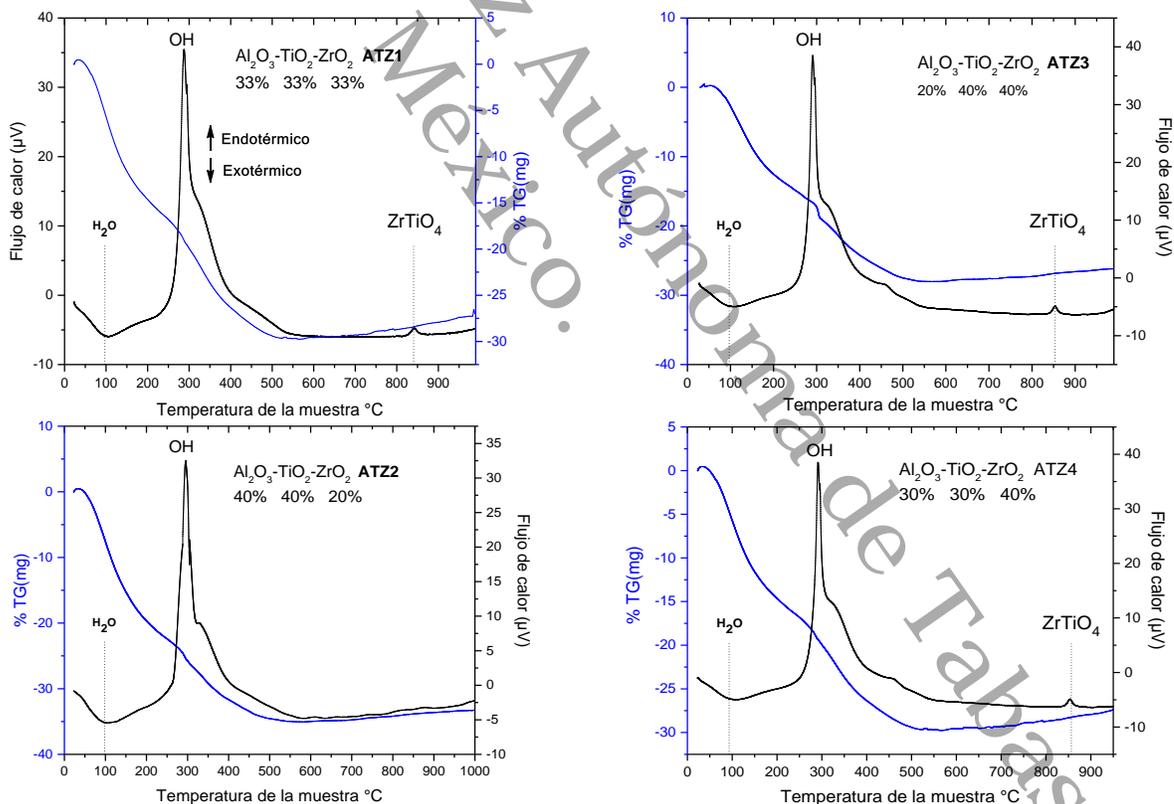


Figura 19. Curvas %TGA -DSC de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .



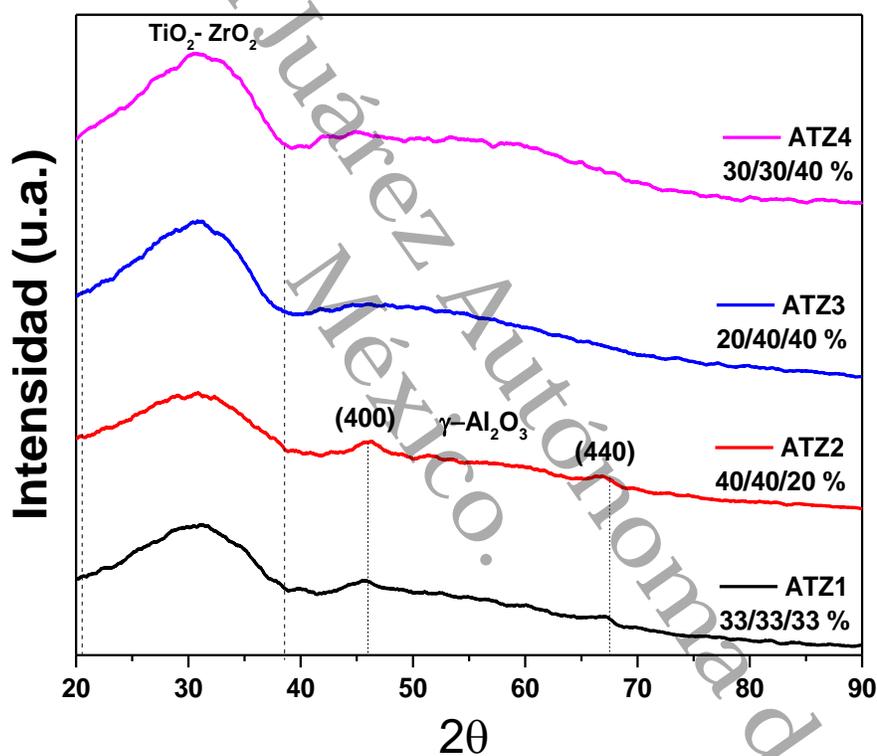
Se puede apreciar un pequeño aumento de masa que puede deberse a la absorción de la combustión de la materia orgánica que se eliminó durante el aumento de temperatura. Al aumento de temperatura se aprecia un pico exotérmico en los perfiles de DSC a 290 a 500 °C se le atribuye a la descomposición de la materia orgánica a través de una pirólisis de los precursores alcóxido y pérdida de radicales hidroxilos OH de óxidos metálicos.

Mientras el material se somete a más temperatura se van formando algunas fases estables entre 550 a 600 °C de los óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ <sup>76</sup>, por lo tanto, estos catalizadores fueron calcinados a 550°C. Continuando con el análisis DSC se puede observar otro pico pequeño a 850°C, estos picos aparecen cuando el contenido de zirconia es mayor se le atribuye a una fase de  $\text{ZrO}_2$  que refleja la estructuración de fase tetragonal (t)/monoclínica (m) de  $\text{ZrO}_2$ <sup>77</sup>, generándose la fase de Titanatos de zirconio  $\text{ZrTiO}_4$ <sup>78</sup>.

Después de analizar los TGA/DSC de los soportes, estos materiales se calcinaron a 550°C para obtener una forma estable para estos catalizadores y 850 °C para observar el comportamiento de  $\text{ZrTiO}_4$ .

### 3.3. Difracción de Rayos X (DRX)

El difractograma de la **Figura 20** se puede apreciar los detalles característicos de materiales completamente amorfos, en el intervalo de  $[2\theta=17.8^\circ, 38.9^\circ]$  se aprecia la interacción entre  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ <sup>79</sup>, esto podría deberse a que los radios iónicos son muy cercanos lo que sugiere que los iones  $\text{Zr}^{4+}$  dopantes entraron en el  $\text{TiO}_2$  reemplazando la  $\text{Ti}^{4+}$ <sup>80</sup>, además este pico se hace más agudo en ATZ3 y ATZ4 cuando el contenido de ambos es mayor.



**Figura 20.** DRX de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  por el método sol-gel calcinados a  $550^\circ\text{C}$ .



Esta reportado por Manríquez *et al.* (2004) que a porcentajes menores a 50% de estas especies  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  tendrá un comportamiento amorfo debido a que no existe cristalización a temperaturas inferiores a  $600^\circ\text{C}$  por el método sol-gel<sup>81</sup>.

También se generaran interacciones entre el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como se muestra en el pico agudo situado en  $2\theta=30^\circ$  y se ha reportado que son interacciones  $\text{Ti-O-Al}$ <sup>82</sup> de materiales amorfos. En los siguientes catalizadores ATZ1 y ATZ2 se aprecian y se distinguen los picos característicos de la formación de la gamma alúmina  $2\theta= 40^\circ$ ,  $46.13^\circ(400)$  y  $66.61^\circ(440)$  se confirmaron en el programa JADE 6 con JCPDS No 75-092<sup>83</sup> debido a que el contenido de alúmina es mayor en estos soportes.

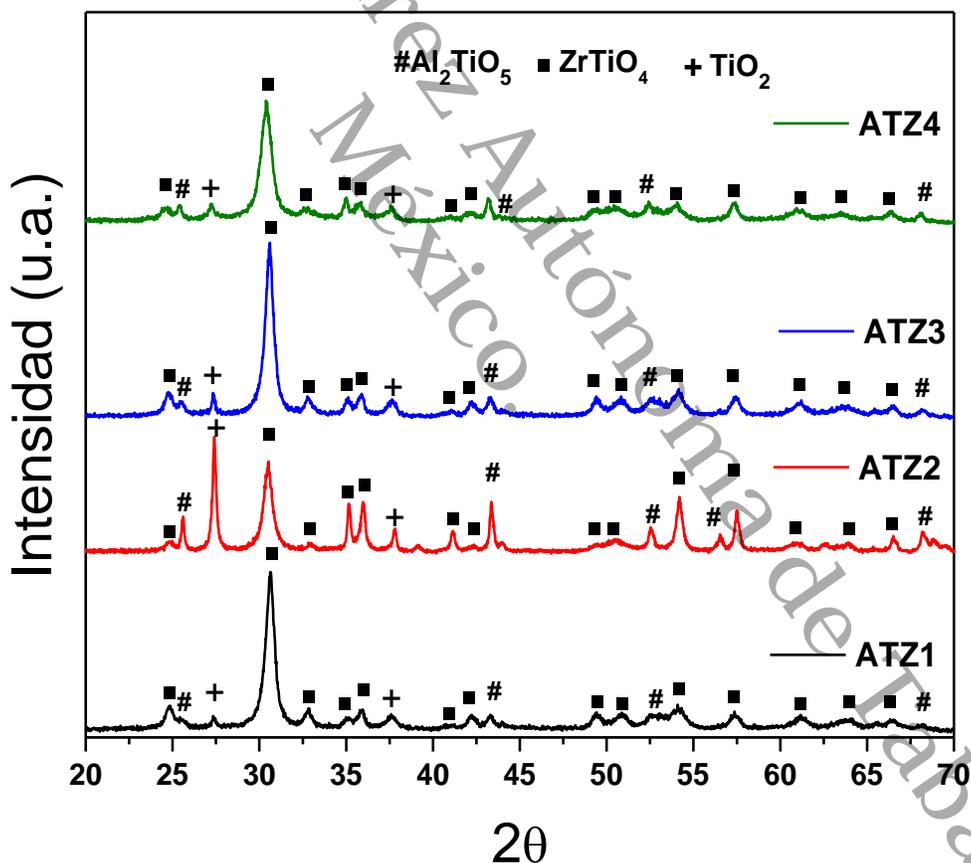


Figura 21. DRX de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  por el método sol-gel calcinados a  $850^\circ\text{C}$ .



Estos catalizadores ATZ también fueron calcinados a 850 °C debido que en el DSC se encontró un cambio estructural a esta temperatura sometida de calcinación. En la **Figura 21**, se encuentran los difractogramas y se aprecian patrones cristalinos muy intensos para catalizador ATZ3, debido a composición, ya que, es mayor para las especies 20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40%TiO<sub>2</sub>-40%ZrO<sub>2</sub>. Se puede apreciar pico a 30.50° de 2θ asignado al pico principal correspondiente al plano (111) (JCPDS No. 34-0415) de una fase ortorrómbica cristalina de ZrTiO<sub>4</sub><sup>84,85</sup> a 850 °C esto se relaciona con el cambio estructural del pico exotérmico a 850°C de los DSC presentados en la **Figura 19**, en algunos reportes las especies TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> de 700 °C<sup>86,87</sup> hasta 1200 °C la formación de esta estructura Titanatos de zirconio por el método sol-gel<sup>84</sup>. Cuando se incorpora alúmina en el sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> esta fase cristalina ZrTiO<sub>4</sub> se da a temperaturas elevadas e 800 °C<sup>88</sup>.

Así mismo se aprecian pequeñas señales de R-TiO<sub>2</sub> confirmados por la tarjeta JCPDS No 21-1276<sup>89</sup>. Estas señales encontradas, se distinguen mejor en el catalizador ATZ2 donde el porcentaje es mayor porcentaje de titania, produciendo interacción entre estas especies y generando esta fase cristalina en estos óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Así mismo, se aprecian estructuras cristalinas del compuesto Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> corroborado por la tarjeta JCPDS No 41-0258<sup>90</sup>.





### 3.4. Fisisorción de Nitrógeno

A continuación analizaremos los valores de las propiedades texturales de los catalizadores óxidos mixtos como se observa en la **Tabla 3**. Tomando en cuenta que se varió el contenido de relación en porcentaje peso para los óxidos metálicos, se puede observar que entre más alto el contenido alúmina proporciona una mayor área superficial<sup>91,92</sup>, tal es caso del catalizador ATZ2 se puede apreciar en esta misma **Tabla 3**, en donde tiene la mayor área superficial, por lo tanto, se pueden apreciar algunos picos característicos en DRX de la alúmina. Sin embargo, cuando el contenido de alúmina presente en los catalizadores es menor el área disminuye como el caso del óxido mixto ATZ3 con un contenido menor de 20% de alúmina genera una disminución de área.

**Tabla 3.** Propiedades superficiales de los soportes calcinados a 550°C.

Soporte	%	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro D <sub>p</sub> (nm)	Volumen de poro V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
ATZ1 a 550 °C	33-33-33	258.78	5.98	0.53
ATZ2 a 550 °C	40-40-20	278.32	7.55	0.60
ATZ3 a 550 °C	20-40-40	210.65	4.12	0.34
ATZ4 a 550 °C	30-30-40	269.91	5.26	0.48

Las propiedades texturales en la **Tabla 4** como el área superficial específica disminuyó drásticamente de 278.32 a 16.36 m<sup>2</sup>/g y el volumen total de poros disminuye bruscamente al mismo tiempo, por lo tanto, los tamaños de poros se generó un aumento de 7.55 a 18.75 nm esto también se puede observar en las gráficas de la distribución de poros de la **Figura 14**. Estas propiedades disminuyeron debido al aumento de la temperatura de calcinación 550 a 850 °C de los soportes ATZ y esta reportado por Mao *et al.* (2004) que el material sufre un arreglo estructural que genera a la formación cristalina de las fases Titanitos de zirconia, esto se relaciona con los TGA descritos anteriormente para estos óxidos mixtos<sup>86</sup>.



**Tabla 4.** Propiedades superficiales de los soportes calcinados a 850°C.

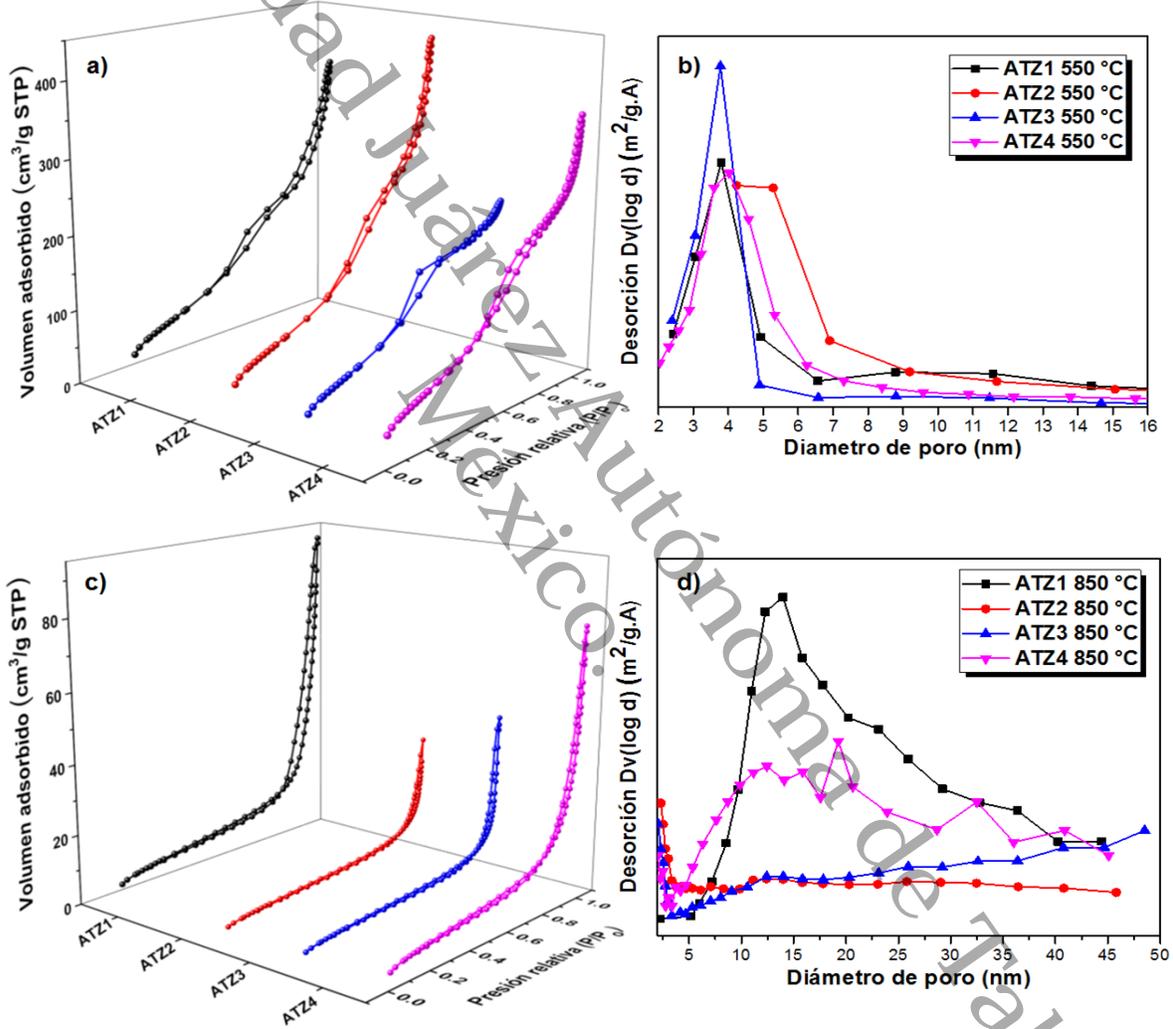
Soporte	%	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro D <sub>p</sub> (nm)	Volumen de poro V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
ATZ1 a 850 °C	33-33-33	29.01	18.75	0.118
ATZ2 a 850 °C	40-40-20	16.36	12.03	0.032
ATZ3 a 850 °C	20-40-40	16.94	18.89	0.045
ATZ4 a 850 °C	30-30-40	28.01	16.49	0.088

En muchas de las investigaciones sobre las propiedades texturales de materiales con porosidad se encuentran varias isothermas representativas de los sólidos porosos. La gran cantidad de estas isothermas se generan por una adsorción física<sup>93</sup>, dependiendo de la forma de las isothermas de adsorción, Brauner, Deming y Teller (BDDT) las han clasificado en seis tipos según la clasificación de la IUPAC.

Las gráficas de las isothermas de adsorción están en la **Figura 22** y representan a los soportes calcinados a diferentes temperaturas 550 °C y 850 °C. En la **Figura 22a)** se observan las isothermas de los soportes calcinados a 550 °C, que son característicos de tipo IV de acuerdo con la IUPAC<sup>94</sup>, así mismo, estas isothermas representan a un material mesoporoso es decir que los adsorbatos tienen tamaños de poros de 2 a 50 nm. Así mismo, se muestra un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo en multicapas donde se hace el llenado de poros y se da por el fenómeno de condensación capilar llamado histéresis, estos catalizadores tienen presentes dos tipos de lazos de histéresis tipo H1y H2. Los cuales corresponden a poros con formas esferoidales uniformes y de cuello de botella.



En la **Figura 22c** se muestra la modificación de isoterma de adsorción del soporte calcinados a 850 °C debido al ordenamiento que va teniendo el material generando isothermas de tipo IV de acuerdo con la IUPAC que es representativos de sólidos no porosos, en los que la interacción adsorbente- adsorbato es débil, con una histéresis de tipo H1 con formas cilíndricas estrechas.



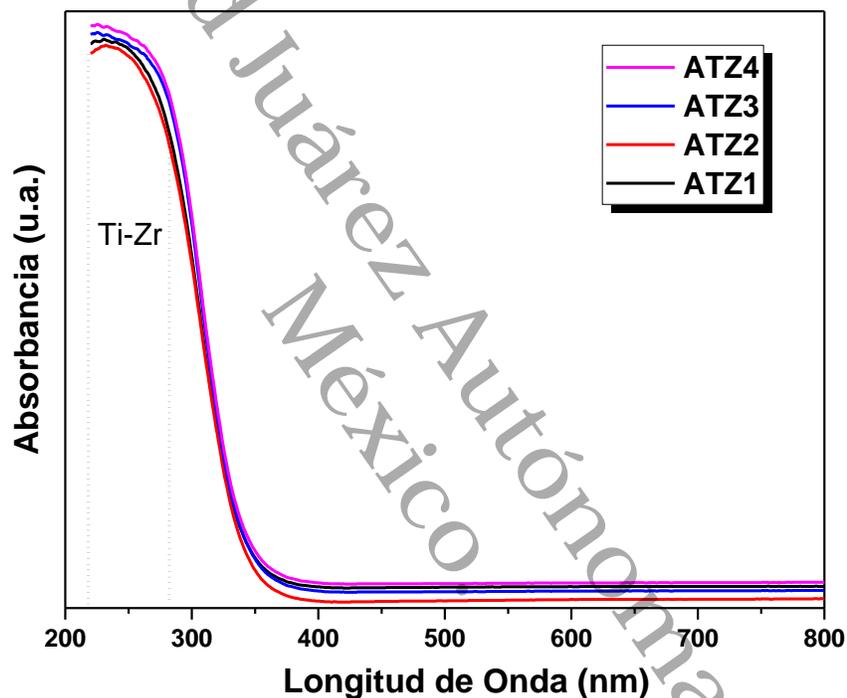
**Figura 22.** a) Isothermas de adsorción, b) Distribución de poros de los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> calcinados a 550 °C. c) Isothermas de adsorción, b) Distribución de poros de los soportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> calcinados a 850 °C.



Las gráficas de distribución de poros de las **Figura 22b)** se muestra la distribución de poros de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinados a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  y sintetizados por el método sol-gel. Se generaron diámetros de poros de 7 a 4 nm, se asemeja a lo reportado por medio de esta síntesis por el método de sol-gel para producir óxidos mixtos con diámetros de poro  $>7\text{ nm}^{95}$ . En este análisis de distribución de diámetros de poro otra vez se puede apreciar que a mayor contenido de alúmina se generan diámetros de poros grandes, como los catalizadores  $20/40/40=\text{ATZ3}$ (4.12 nm) y  $40/40/20=\text{ATZ2}$  (7.55 nm) esto puede deberse a que existe poca aglomeración de partículas en la formación del poro durante la reacción de hidrolisis/condensación por el método de síntesis, por otro lado, para las fuertes interacciones  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  mencionadas por DRX a mayor contenido de estas especies los diámetros de poros son pequeños 4.12 nm, esto ocurre porque existe aglomeración de partículas, sin embargo, existe una inhibición en el crecimiento del tamaño de los cristales por las especies  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  dentro de la red de estos óxidos metálicos. En la **Figura 22d)** correspondiente están las gráficas de distribución de tamaño de poro para los soportes ATZ calcinados a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  se puede observar que la deformación de los poros se ve afectada con el aumento de la temperatura generando tamaño de poro más grandes.

### 3.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)

Los espectros de la **Figura 23** de Uv-Vis con DRS representa por los soportes ATZ, no se observan bandas de absorción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  esto porque la alúmina normalmente presenta un borde de absorción cerca de 179 nm y está fuera del límite de región del equipo UV-vis-DRS, es considerado a un material aislante<sup>96</sup>.



**Figura 23.** UV-Vis con reflectancia difusa de sólidos DRS de los soportes.

El borde de absorción en estos materiales ternarios se localizó a aproximadamente 350 nm, observando bandas de absorción altas en 218 a 290 nm de cationes titanio  $\text{Ti}^{4+}$  con interacción entre los óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2$ )<sup>97,91</sup>, en el borde de absorción se encuentra una fuerte interacción entre  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  esto por el titanio es un semiconductor por lo tanto se generan transiciones electrónicas mayores produciendo un sistema binario  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , este sistema binario puede resultar por sus estados isovalentes, electronegatividad y radios iónicos, estas propiedades forman que el  $\text{Zr}^{4+}$  se encuentra en la red de  $\text{Ti}^{4+}$  eso genera un desplazamiento a

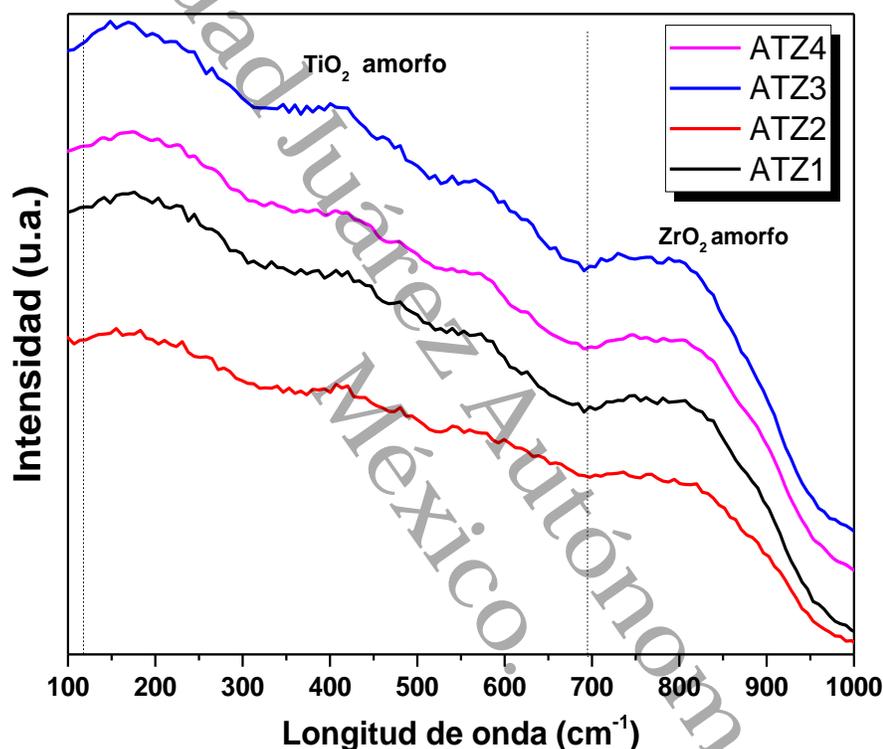


una longitud de onda más alta al aumentar el porcentaje del dopante  $ZrO_2^{98}$ , es por esto que el soporte ATZ3 y ATZ4 genera una mayor absorción Uv-Vis de DRS por el contenido de relación en porcentaje peso de estas especies  $TiO_2-ZrO_2$ , esto se correlaciona con los picos amorfos generados por la interacción  $TiO_2-ZrO_2$  descritas en los difractogramas de DRX.



### 3.6. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  se muestra en la **Figura 24** y corresponden a los óxidos mixtos sintetizados por el método sol-gel calcinados a 550  $^{\circ}\text{C}$ , estos espectros Raman no muestran cristalinidad y son característicos de materiales amorfos que coinciden con los análisis descritos por DRX.



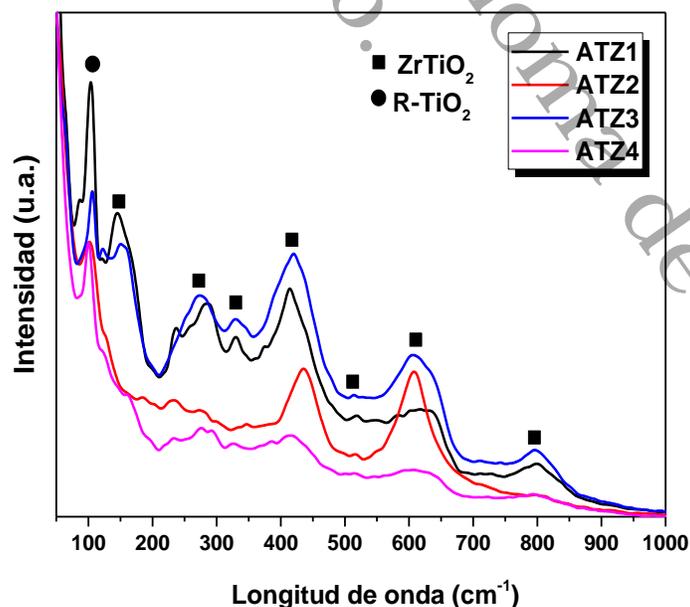
**Figura 24.** Espectros Raman de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinados a 550 $^{\circ}\text{C}$ .

Los sólidos amorfos suelen mostrar una gran amplitud bandas en lugar de picos estrechos, la titania presenta bandas de baja actividad los intervalos 200 a 600  $\text{cm}^{-1}$  que pertenecen al  $\text{TiO}_2$  amorfo<sup>99,100,101</sup>, mientras tanto, no existen señales definidas para fases de la titania (anatasa, rutilo o broquita).



En los difractogramas DRX para los óxidos mixtos calcinados a 550 mencionados anteriormente, se observaron señales de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sin embargo, en estos espectros Raman existe una ausencia de señales debido a que la alúmina amorfa exhibe bandas muy débiles debido a la baja polarización y el carácter iónico de los enlaces Al-O<sup>102</sup>, por todo esto hay una interpretación difícil sobre una alúmina amorfa.

En los DRX no fueron detectadas señales de fases de zirconia en esta caracterización Raman se muestra banda ancha que comienza en los 700  $\text{cm}^{-1}$  y termina en 1000  $\text{cm}^{-1}$  es característico de la  $\text{ZrO}_2$  amorfo<sup>38,103</sup>. Analizando estos espectros RAMAN se aprecia que los catalizadores con mayor contenido  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  tienen mayor intensidad en el espectrograma, como el catalizador 40/40/20=ATZ2 > 33/33/33=ATZ1 > 30/30/40=ATZ4 > 20/40/40=ATZ3, por lo tanto, podemos suponer que no se produce cristalización entre los mixtos  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , sin embargo, existen fuertes interacciones entre Ti-O-Zr debido al Zirconio se está introduciendo a la red del  $\text{TiO}_2$ , formados durante la condensación de precursores alcóxido parcialmente hidrolizados<sup>104,105</sup> en síntesis del óxido mixto.



**Figura 25.** Espectros Raman de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinados a 850 °C.



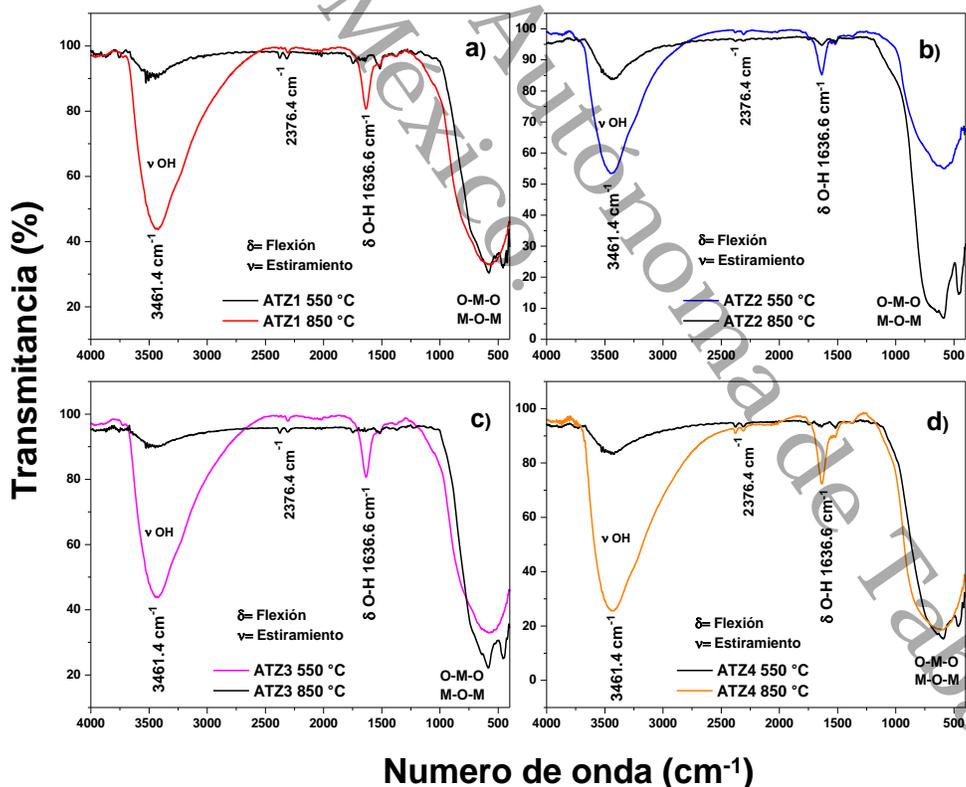


A 550 °C no se formaron fases cristalinas pero al aumentar la temperatura de calcinación a 850 °C como se observó DRX de la **Figura 21**, se observó una fase cristalina de  $ZrTiO_4$ . Los espectros Raman de los materiales calcinados a 850 °C se analizaron de 100 a 1000  $cm^{-1}$  se muestra de la **Figura 25**, se apreciaron 7 bandas características de  $ZrTiO_4$  144 , 270, 331, 418, 512, 607,794  $cm^{-1}$  estas bandas representan a una estructura ortorrómbica del  $ZrTiO_4$ <sup>106</sup>. También se encontró una banda 109  $cm^{-1}$  de especie de rutilo  $R-TiO_2$ <sup>107</sup>. Estas especies de Titanato de zirconio  $ZrTiO_4$  y  $TiO_2$  aparecen se corroboran con los difractogramas DRX para los catalizadores a 850 °C.



### 3.7. Espectroscopía Infrarroja de Transformada con Fourier FT-IR

La elucidación de los grupos funcionales en la superficie cambiaron en función del tratamiento térmico, los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  fueron analizados por FT-IR, como se muestra en la **Figura 26**, se encuentran los espectros y las bandas generadas por las diferentes vibraciones de enlaces en los soportes, se genera una banda ancha en  $3461.14\text{ cm}^{-1}$  de estiramiento muy característico de grupos OH y  $1636.6\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de flexión del H-O-H asociada con el agua fisisorbida<sup>108,109</sup>, estas bandas pueden generarse por los solventes utilizados en la síntesis (alcoholes y agua) asociada con el óxido de la matriz<sup>110,111,112</sup>. Estas bandas OH están relacionadas a interacciones de enlaces fuertes en la superficie del soporte se debieron al tratamiento térmico a  $550\text{ °C}$  mantenido las señales mencionadas.



**Figura 26.** Espectros FTIR de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .



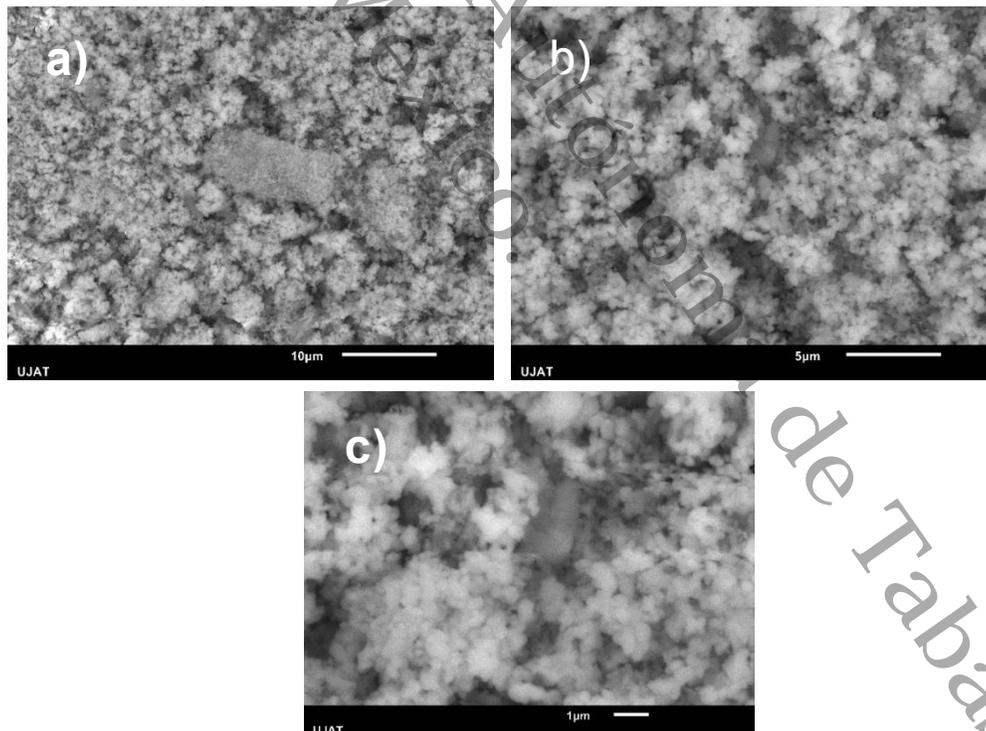
El aumento de temperatura de calcinación a 850 °C de los óxidos mixtos, hizo que las intensidades de las bandas estiramiento -OH y de flexión H-O-H disminuyeran, esto es debido que algunos grupos hidroxilos se eliminaran de la superficie de los soportes.

Todos los soportes calcinados a 550 °C y 850 °C se registran bandas a 2376.4 y 2309.8  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes pequeñas absorciones de correspondientes a estiramientos C-H de trazas de carbono debido a los precursores alcóxido utilizados<sup>113</sup> o  $\text{CO}_2$  que fueron retenidas durante la calcinación por el proceso de combustión<sup>114</sup>, por lo tanto, no existen señales de la vibración del grupo C=O en 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas anchas de 800 a 500  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de los óxidos mixtos a 550 °C asociadas a la formación de enlaces entre los metales (M=Al, Ti, Zr) M-O-M y O-M-O<sup>115</sup>. Las muestras tratadas a 850 °C, muestran bandas de adsorción entre 800-500  $\text{cm}^{-1}$ , dando lugar a un fuerte pico que indica la presencia corresponden a la fase  $\text{ZrTiO}_4$  (ortorrómbica), otras especies como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y m- $\text{ZrO}_2$ .

### 3.8. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

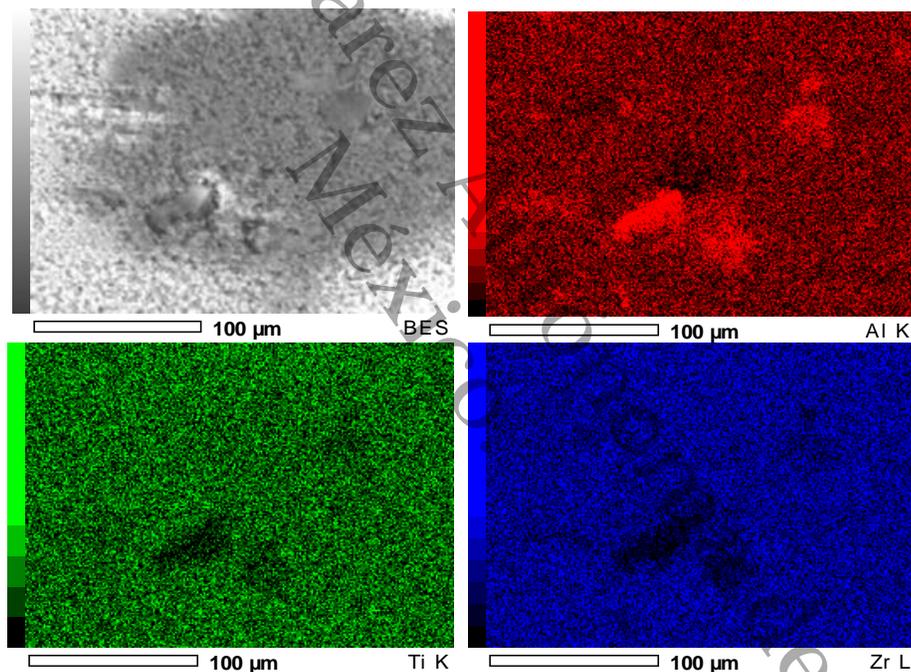
El microscopio electrónico de barrido MEB se basa en un barrido con un haz de electrones sobre un área determinada generando una imagen con aumentos más 100 000 veces, la imagen generada depende del tipo de detector a utilizar; Detector de electrones secundarios (SE), Detector de electrones retrodispersados (BSE), Detector de rayos X (EDS).

Las micrografías tomadas por el detector SE en la **Figura 27** representa al catalizador ATZ3. Todos los óxidos mixtos no presentaron una geometría definida, por lo tanto, se pueden observar formas cuasiesféricas de partículas muy pequeñas con pequeñas aglomeraciones. En algunos métodos de síntesis para soportes óxidos mixtos generan mayor uniformidad y con los parámetros adecuados se puede controlar, sin embargo existen métodos mecánicos de síntesis donde se generan más aglomeramiento<sup>116</sup>.



**Figura 27.** Micrografías MEB del soporte ATZ3.

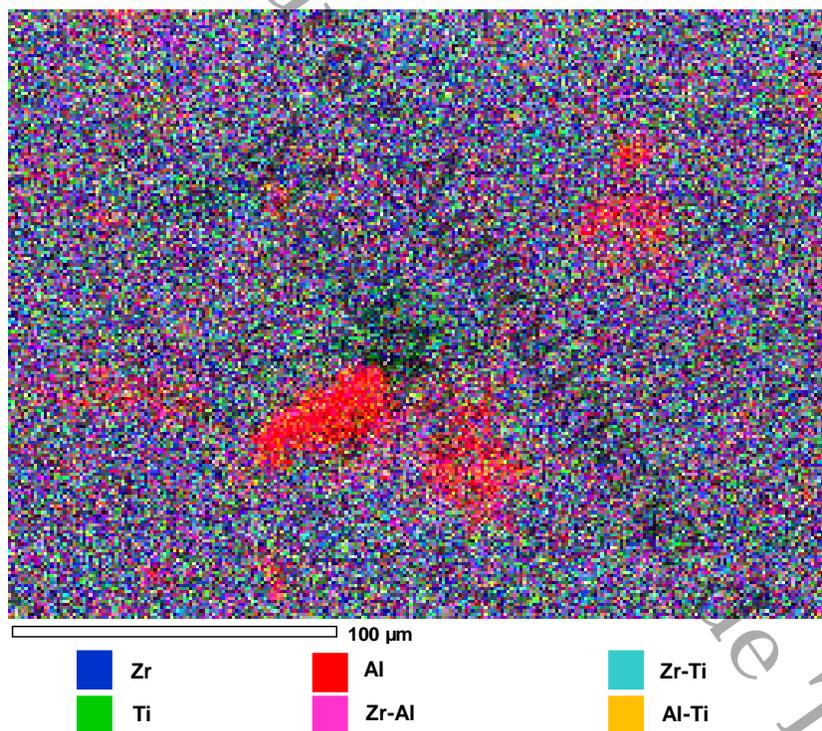
El mapeo químico cualitativo por EDS de la **Figura 28** representa la dispersión de los elementos presentes en el catalizador ATZ3. Se muestran buenas dispersiones para los elementos como el titanio y zirconio altamente dispersado en la matriz del óxido mixto sintetizado por el método sol-gel, estas distribuciones concuerdan con lo reportado por el método de síntesis<sup>117</sup>. El aluminio muestra una buena dispersión sobre la matriz del óxido mixto, sin embargo, se observan algunas zonas con aglomeraciones esto solo se atribuye al aluminio, se puede generar a una pequeña cristalización del aluminio oxidado en el catalizador, esto se correlaciona la aparición de algunos pequeños picos para  $Al_2O_3$  en los difractogramas descritos anteriormente.



**Figura 28.** SEM-EDS Mapeo químico elemental del soporte ATZ3 sintetizados por el método sol-gel calcinado a 550 ° C.

En la **Figura 29** se pueden ver las interacciones que existe entre estos óxidos mixto, esta figura representa al catalizador ATZ3 donde se observan interacciones Zr-Ti representadas con color turquesa que está en mayor proporción ( $\text{TiO}_2$  40% y  $\text{ZrO}_2$  40%), esta interacción  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , se corrobora con los DRX y una fuerte absorción en Uv-Vis de DRS. También existen otras interacciones como Zr-Al y Al-Ti que están distribuidas en menor proporción en la imagen.

Existe una región en la imagen de color rojo que corresponde al aluminio oxidado que no está interactuando con los otros óxidos, por lo tanto, esa pequeña zona se debe a una cristalización, esto descrito en los mapeos elementales individuales.



**Figura 29.** Mapeo químico EDS del soporte óxido mixto AZT3.



### 3.9. Desorción a Temperatura Programada de Dióxido de Carbono T.P.D. de CO<sub>2</sub>

Los sitios ácidos-básicos es una propiedad superficial muy importante que proporcionan los catalizadores en la conversión de carbohidratos C<sub>6</sub> para la producción de 5-Hidroximetilfurfural. La cuantificación de sitios básicos en los materiales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sintetizados por el método sol-gel, en la **Tabla 5** se encuentra la distribución de fuerza de basicidad, en donde la cantidad total de sitios básicos va desde 411 hasta 1462  $\mu\text{molCO}_2/\text{g}$ . Así mismo, se generan sitios básicos muy débiles en el rango 80 a 250°C con un porcentaje 14 a 48 % de sitios básicos que se activarán en la temperatura de reacción 170 °C, por lo tanto, el catalizador con menor cantidad de desorción de CO<sub>2</sub> y sitios básicos disponibles puede tener mejor selectividad al 5-HMF, ya que, son necesarios más acidez superficial. Los picos de estos sitios básicos muy débiles también se pueden apreciar en los perfiles de TPD-CO<sub>2</sub> en la **Figura 30**.

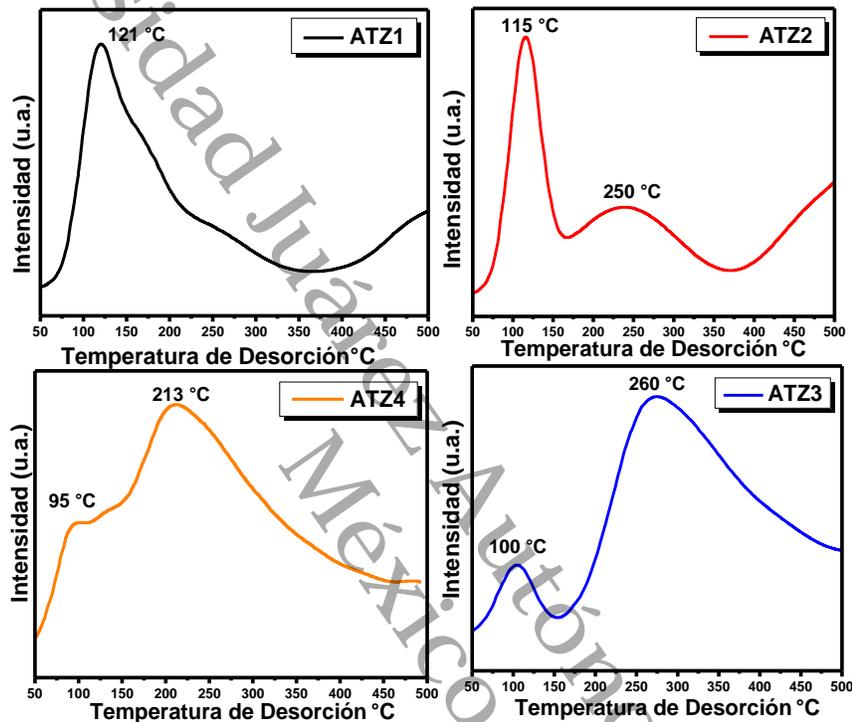
**Tabla 5.** Distribución de fuerza de basicidad, densidad de sitios y cantidad de sitios totales de los materiales sintetizados por el método sol-gel.

Muestra	Distribución de fuerza de sitios básicos (Área %)				Capacidad de adsorción ( $\mu\text{molCO}_2/\text{g}$ )	Densidad de sitios básicos ( $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2$ )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
	Muy Débil (80-250)	Débil (250-380)	Medio (380-450)	Fuerte (450-550)			
ATZ1	42	7	5	46	827	3.20	258.78
ATZ2	26	10	4	60	736	2.64	278.32
ATZ3	14	35	18	33	1462	6.94	210.65
ATZ4	48	38	6	8	411	1.22	269.91

Relacionando el área superficial específica y capacidad de adsorción de los catalizadores ATZ se puede hacer una relación para obtener densidad de sitios básicos ( $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2$ ) dando como resultado 1.22 hasta 6.94  $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2$ , esta



relación ayuda a predecir el comportamiento del material en la reacción en la conversión de monosacáridos a 5-HMF, debido a que se necesitan sitios ácidos de Lewis y Brønsted entonces el catalizador ATZ4 con  $1.22 \mu\text{molCO}_2/\text{m}^2$  tiene la menor relación densidad de sitios básicos.



**Figura 30.** Perfil de TPD de  $\text{CO}_2$  de los Óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinados a  $550^\circ\text{C}$ .

Todos los catalizadores exhibieron picos de desorción principales, se observó una distribución de sitios básicos de distinta fuerza; dichas fuerzas de basicidad se clasificaron en sitios muy débil asociadas con interacciones entre grupos hidroxilos ( $80\text{-}250^\circ\text{C}$ ), sitios ( $250\text{-}380^\circ\text{C}$ ) asociados a especies  $\text{O}^{2-}$  de metal-oxígeno para débiles y medias ( $380\text{-}450^\circ\text{C}$ ) y sitios fuertes asociados a iones  $\text{O}^{2-}$  de baja coordinación ( $450\text{-}500^\circ\text{C}$ ).

En el caso, de los catalizadores ATZ1 y ATZ2 los perfiles de desorción de  $\text{CO}_2$  se encuentra un pico entre  $115$  a  $250^\circ\text{C}$  representativos de sitios muy débiles representando un 26 a 42% de estos sitios débiles mientras aumenta la temperatura

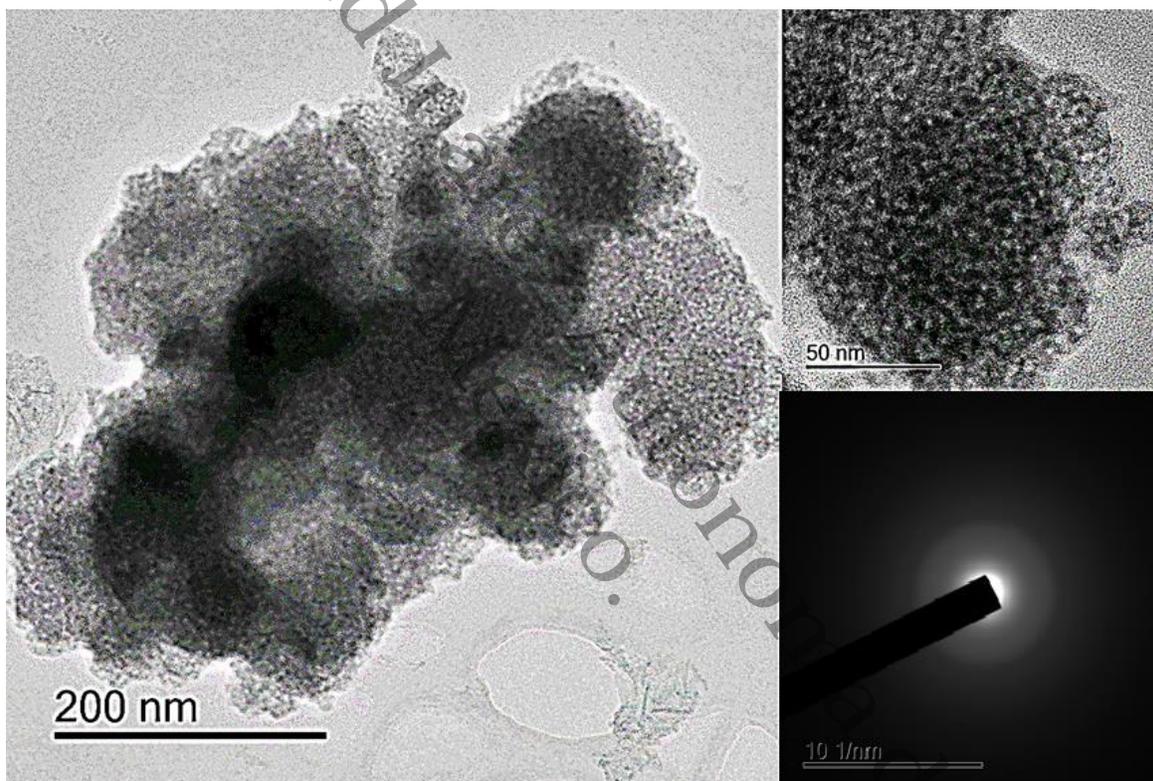




de desorción estos sitios disminuyen, sin embargo, se encuentra una cantidad de sitios fuertes en 450 °C. Para el catalizador ATZ3 se igual manera se aprecia dos picos entre 95 a 213 °C representativos de sitios básicos muy débiles, así mismo, se cuantifican un 35% de sitios débiles, cabe mencionar que este catalizador es el que tiene mayor capacidad de adsorción de  $\mu\text{molCO}_2/\text{g}$ . Para el último catalizador con la menor cantidad capacidad de adsorción de  $\mu\text{molCO}_2/\text{g}$  de igual manera se precian dos picos en los perfiles entre 100 a 260 °C característico de sitios básicos con fuerza de basicidad muy débil y débil. Finalmente estos sitios básicos se utilizaron para reacciones de deshidratación de la fructosa para la obtención de 5-HMF, en donde la temperatura de reacción se llevó a cabo a 170 °C a esta temperatura se activaron los sitios con fuerza de acides muy débil, sin embargo, por la densidad de sitios menores de los catalizadores ATZ2 y ATZ4 más prometedores para la obtención de esta molécula de plataforma ya que es necesario una alta acidez presente en el catalizador.

### 3.10. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La **Figura 31** se muestran las imágenes MET del catalizador ATZ3 calcinada a 550 °C, estas imágenes se puede apreciar que a 50 nm la matriz amorfa de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . La difracción de electrones no mostro signos de planos de cristalinidad de ninguna fase para el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  por lo que se concluye que es un material completamente amorfo a 550 °C con interacciones fuertes como se mencionaron en los análisis anteriores como DRX, Uv/Vis de DRS, Raman, etc.

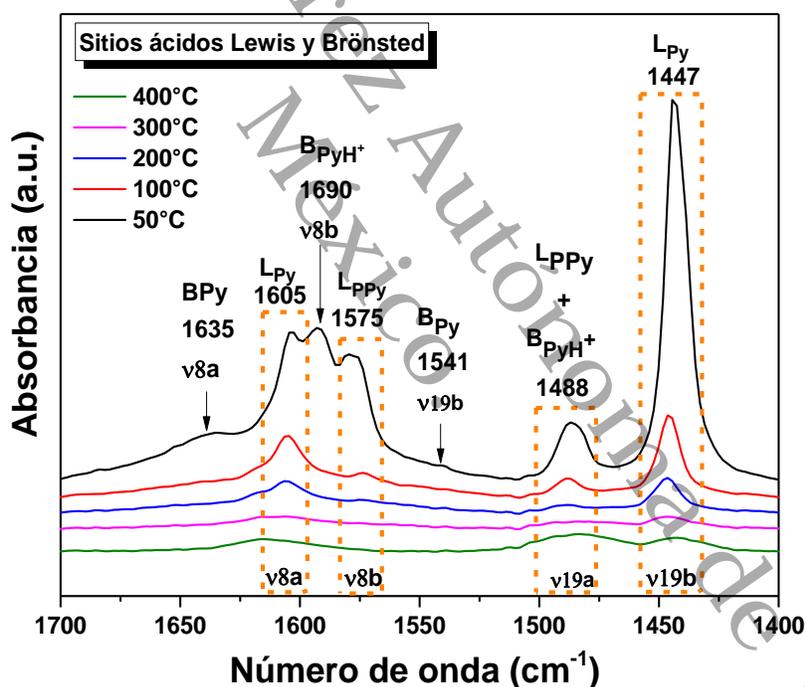


**Figura 31.** Imágenes MET del catalizador AZT3 por el método sol-gel.



### 3.11. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier de adsorción con Piridina (FT-IR Py<sub>ad</sub>)

Una propiedad muy importante de un catalizador es la basicidad y la acidez porque diversas reacciones son sensibles a estos sitios ácidos-base; isomerización, deshidratación y rehidratación. El análisis FT-IR Py<sub>ad</sub> determina la acidez cualitativamente y cuantitativamente de los sitios ácidos de Lewis y/o Brönsted a través de la adsorción de piridina. En la **Figura 32** se encuentran las bandas vibratorias de estiramiento del anillo de la piridina en la región de 1700-1400 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas se asignan a la interacción de piridina con los sitios de ácido de Brönsted y Lewis presentes en la superficie del catalizador<sup>118</sup>.



**Figura 32.** Espectros FT-IR de piridina del catalizador ATZ2 a diferentes temperaturas de desorción 50 °C, 100 °C, 200 °C, 300 °C y 400 °C.

Cuando la piridina interactúa con los grupos hidroxilos en la superficie del material y genera la Protonación PyH<sup>+</sup> en ión piridinio así los sitios de tipo Brönsted se evidencia por las bandas de adsorción en 1485, 1545 y 1640 cm<sup>-1</sup><sup>119</sup>. Cuando existe la Interacción del par de electrones de la piridina con los cationes metálicos en la

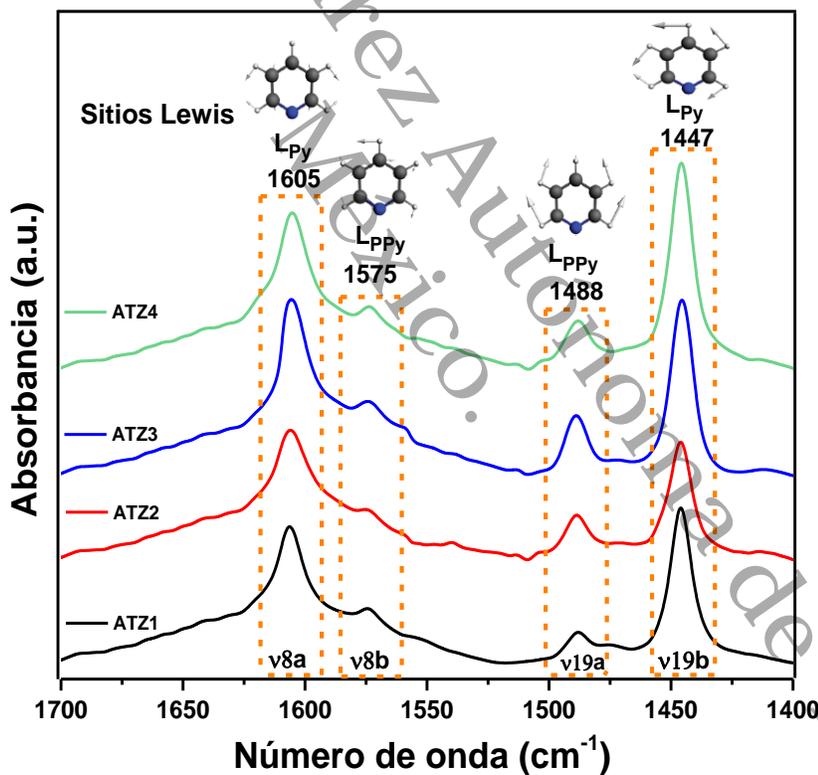


superficie el material, la piridina se enlaza coordinadamente y es fuertemente adsorbida en sitios ácidos de tipo Lewis  $Py:L$  lo hace en números de onda en 1447, 1488, 1577 y  $1605\text{ cm}^{-1}$ <sup>120</sup>. Estas bandas características están en la **Tabla 6**.

**Tabla 6.** Asignación de bandas características del espectro IR de la piridina adsorbida en los centros ácidos<sup>121</sup>.

Especies Py		Estructura adsorbida	Bandas y modos de vibraciones ( $\nu_{8a}$ , $\nu_{8b}$ , $\nu_{19a}$ , $\nu_{19b}$ ) de adsorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	
			$\nu_8$	$\nu_{19}$
LPPy	Lewis		$\nu_8$	$\nu_{19}$
			1575	1435-1447
HPy	Brönsted: Protonación para formar ión piridino $PyH^+$ .		1580-1600	1440-1445
BPy			1630-1640	1500-1540
LPy	Lewis: Interacción del par de electrones de la piridina coordinada $Py:L$ .		1600-1633	1445-1488

Analizando los espectros de la **Figura 32** a diferentes temperaturas, se pueden observar bandas intensas para sitios ácidos de tipos de Lewis, por otro lado, las bandas características de la acidez tipo Brönsted son muy pequeñas, por lo tanto, al aumentar la temperatura de 100 hasta 400 °C los sitios ácidos Brönsted desaparecen concluyendo que representaban a una fuerza de sitios muy débiles. Esta fuerza de sitios ácidos aumenta con respecto de la temperatura, teniendo sitios con fuerza de acidez, débiles (25 a 50 °C), medio (100 °C), intermedios (200 °C), fuertes (300 °C) y muy fuertes (400 °C). A continuación se elucidan los espectros FT-IR  $\text{Py}_{ad}$  a 170 °C como se muestra en la **Figura 33**, estos espectros corresponden a la temperatura de reacción de la conversión de monosacáridos a 5-HMF, que se muestran en la esto respecto a la temperatura de reacción.



**Figura 33.** Espectros FT-IR  $\text{Py}_{ad}$  de los óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  por el método sol-gel.



Todos los óxidos mixtos exhiben el patrón de las bandas con los modos vibracionales de estiramiento para piridina adsorbida sobre la interacción con un sitio de superficie ácida. En  $\nu_{8a}:1605$ ,  $\nu_{8b}:1575$ ,  $\nu_{19a}:1488$  y  $\nu_{19b}:1447$   $\text{cm}^{-1}$  <sup>122</sup>característicos de los sitios de ácidos de Lewis<sup>123</sup>. La intensidad de la banda  $\nu_{19b}:1447$   $\text{cm}^{-1}$  está relacionado con la concentración superficial de piridina y se establece sitios fuertes de Lewis mientras que la banda  $\nu_{8b}:1575$   $\text{cm}^{-1}$  se asigna sitios débiles de Lewis. En estos espectros de FT-IR  $\text{Py}_{ad}$  no muestran señales características que indiquen la generación de sitios ácidos Brönsted para ningún catalizador, como se mencionó anteriormente a temperaturas altas los sitios débiles Brönsted desaparecen.

Estos sitios ácidos dependen del número de coordinación que involucra los metales presente estos óxidos mixtos, así mismo, se puede explicar el aumento de la acidez cuando se mezclan estos óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ ) existe un exceso de carga positiva produciendo acidez Lewis, esto coincide con lo reportando, la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) modifica la acidez, cuanto interactúa con otros óxidos mixtos, esto a través de sus especies coordinadas octaédricamente de  $\text{Al}^{3+}$  que generan frecuentemente la acidez tipo Lewis<sup>120</sup>. La titania normalmente contiene baja acidez tipo Brönsted, ya que, las especies  $\text{Ti}^{4+}$  pentacoordinados generan mayor acidez tipo Lewis como lo reportado para catalizadores con interacción entre  $\text{TiO}_2$ -  $\text{ZrO}_2$  que proporciona puros sitios ácidos de Lewis<sup>124</sup>, por otro lado, la gran acidez que brinda la zirconia tetragonal ( $\text{Zr}^{4+}$ ) en la modificación de óxidos mixtos proporciona baja acidez de tipo Brönsted y una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis, estos sitios se forma por el método sol-gel. La alta acidez tipo Lewis se genera por la coordinación de los cationes metálicos ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ) en la red del material son de suma importancia en la producción de 5-HMF a cortos periodos de tiempo. Cabe recalcar que estos catalizadores proporcionan una elevada acidez Lewis sin modificar con sulfatos, fosfatos, etc.



La cantidad de sitios ácidos fue calculada a partir de las áreas bajo las curvas y relacionada con la concentración de piridina según el procedimiento hecho por C.A. Emeis en 1993. Los resultados se muestran en la **Tabla 7**, la acidez total presente en los soportes nos indican que la cantidad  $\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{g}_{\text{cat}}$  disminuye conforme se varían las relaciones en las especies  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ .

**Tabla 7.** Sitios ácidos de tipo Lewis a 170 °C de los óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  sintetizados por el método sol-gel.

Muestra	Área específica $\text{m}^2/\text{g}$	Brönsted $\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{g}_{\text{cat}}$	Lewis $\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{g}_{\text{cat}}$	$\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{m}^2$
ATZ1	258.78	0	244	0.94
ATZ2	278.32	0	217	0.78
ATZ3	210.65	0	198	0.94
ATZ4	269.91	0	266	0.98

En esta **Tabla 7**, se puede comparar los catalizadores cuantificados por esta técnica. Estos catalizadores óxidos mixtos están ordenados de manera creciente de cantidad de acidez de tipo Lewis:  $\text{ATZ3}: 198 \mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{g}_{\text{cat}} > \text{ATZ2}: 217 \mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{g}_{\text{cat}} > \text{ATZ1}: 244 \mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{g}_{\text{cat}} > \text{ATZ4}: 266 \mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{g}_{\text{cat}}$ , donde posiblemente el catalizador más ácido puede resultar más óptimo en la producción del 5-HMF, sin embargo, relacionando el área superficial con la acidez Lewis, se puede obtener una relación de sitios ácidos con el área superficial  $\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{m}^2$ , donde se puede ver un efecto significativo, como el catalizador ATZ4 tiene mayor relación comparándolo con ATZ2, ya que, este óxido mixto con  $0.78 \mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{m}^2$  es el más óptimo, porque debe existir un equilibrio adecuado entre los sitios ácidos-básicos para llevar cabo una buena selectividad y rendimientos al producto deseado 5-HMF.

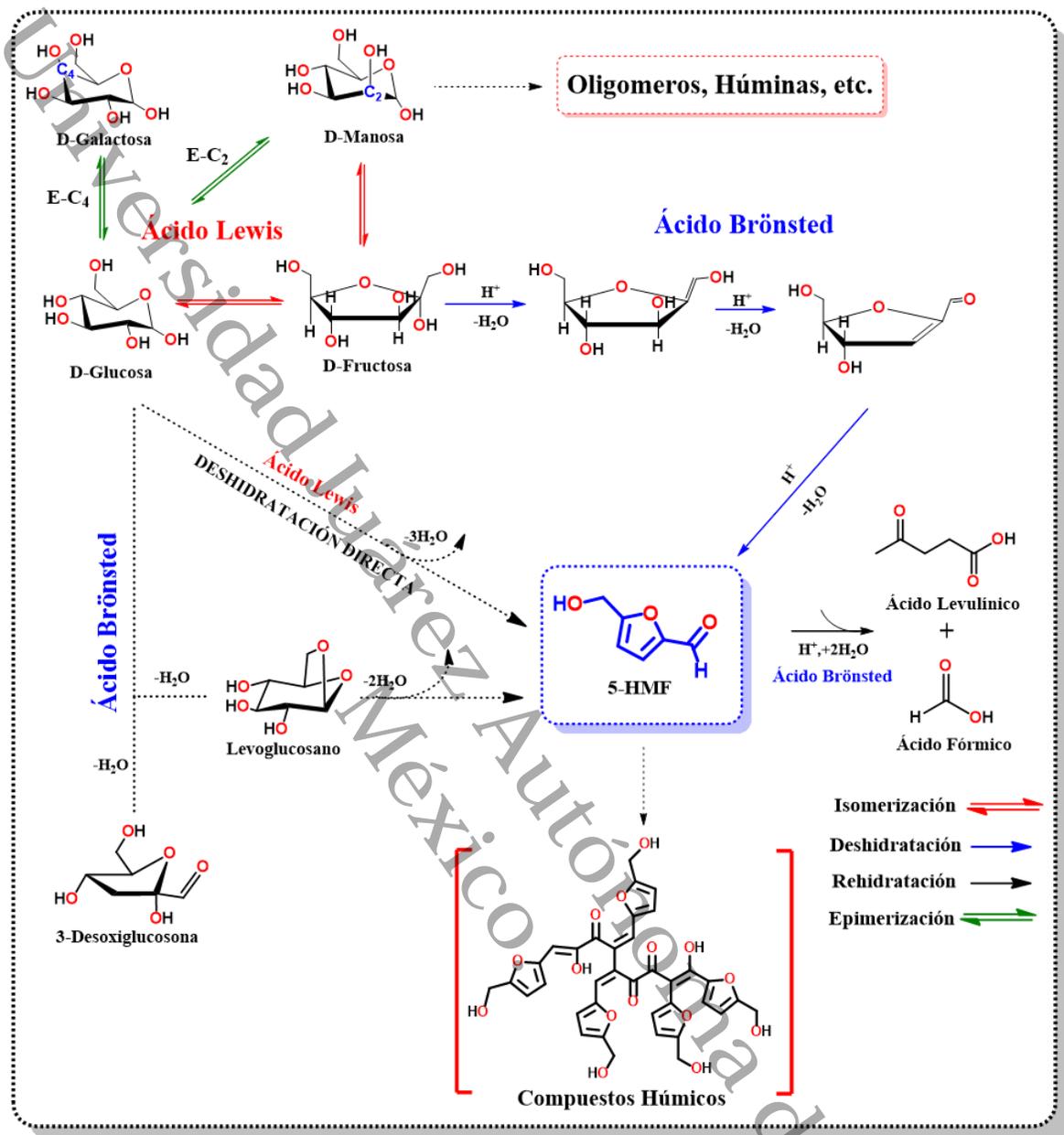


### 3.12. Análisis de resultados de la evaluación catalítica en la conversión de los monosacáridos a 5-HMF

La principal ruta reportada para la obtención de 5-HMF se lleva a cabo a partir de los sitios activos con acidez Lewis/Brönsted<sup>125</sup>, estos sitios realizan una isomerización de glucosa (aldosa) a fructosa (cetosa)<sup>126</sup>, como se muestra en el **Esquema 7**, esta isomerización se genera por los sitios ácidos de Lewis del catalizador<sup>127,128</sup> que posteriormente continúa con una deshidratación (flechas azules) perdiendo de tres moléculas de H<sub>2</sub>O de la fructosa a 5-HMF debido a los sitios ácidos de Brönsted<sup>129,130</sup>. Sin embargo, puede existir una epimerización de la glucosa, esta epimerización consiste en un anión enodiol en un medio básico, esto se produce por el cambio de posición del grupo hidroxilo (OH) intramolecular del carbono C<sub>2</sub> de la glucosa generando manosa, así mismo puede existir otra epimerización de la glucosa del C<sub>4</sub> generando galactosa. Estas transformaciones también se pueden lograr a través de isomerizaciones secuenciales, tales como glucosa a fructosa a manosa. La selectividad a los epímeros suele ser muy bajo debido a la participación de isómeros intermedios<sup>131,132,133</sup>.

La reacción se prolonga a una rehidratación) a la molécula 5-HMF con dos moléculas de H<sub>2</sub>O<sup>134</sup> produciendo en forma equimolares entre el ácido fórmico (AF) y ácido levulínico (AL)<sup>135</sup>, esta rehidratación es generada por sitios ácidos de Brönsted del catalizador donde esta molécula AL está considerada también como una molécula de plataforma química de alto valor agregado<sup>136</sup> muy importante. Por otro lado, puede existir una rehidratación desfavorable para el 5-HMF generando compuestos húmicos, que son productos secundarios no favorables durante la síntesis de 5-HMF. Estos polímeros húmicos se forman por reacción entre varias moléculas de 5-HMF y 2,5-dioxo-6-hidroxi-hexanal. Estos compuesto húmicos pueden generarse por las condiciones (pH ácidos, solventes próticos, cantidad de monosacárido) en esta reacción química<sup>137</sup>.





Esquema 7. Conversión de Glucosa a 5-Hidroximetilfural<sup>128,138,139,140,141.</sup>



### 3.13. Conversión de D-glucosa a 5-HMF

Los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  fueron empleados en la conversión de la D-glucosa a 5-HMF en un sistema básico THF/ $\text{H}_2\text{O}$  por 3 horas, estos catalizadores fueron evaluados 3 veces para determinar su efectividad. En la **Tabla 8** están los rendimientos obtenidos en la conversión de glucosa a 5-HMF, los catalizadores que generaron buenos rendimientos fueron ATZ2: 68.2% y ATZ3: 67.38% de 5-HMF en un tiempo de 15 min comparándolos con los catalizadores individuales reportados ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ ) que generan rendimientos de 50 a 60% de 5-HMF en 3 horas de reacción, sin embargo, la reacción continúa produciendo un 78% de rendimiento máximo de 5-HMF para el catalizador ATZ2 en 30min de reacción. Por otro lado, se realizó la reacción sin catalizador S/N que produce un 48% de rendimiento de 5-HMF en un periodo de tiempo más largo a las 2h, sin embargo, en el Cromatograma HPLC se observaron varios picos de productos no deseados (húmicos), por lo tanto, la importancia del catalizador en esta reacción es fundamental para la obtención de rendimientos altos y selectividad del 5-HMF.

**Tabla 8.** Rendimiento (%) de 5-HMF de los soportes ATZ a partir de Glucosa.

Catalizador	Rendimiento de 5-HMF (%) Vs Tiempo (min)				
	15 min	30 min	60 min	120 min	180 min
ATZ1	59.2	70.06	52	30.21	25.2
ATZ2	68.2	78.5	54.2	50	48.9
ATZ3	67.38	63.45	30.82	26.21	16.34
ATZ4	58.14	61.18	48.85	35.46	24.5
S/N	12	31.4	36	48	34

**Condiciones:** 30 mL THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (3:1), 2.5 mmol of D-glucosa, 0.25g de catalizador, 1.2g NaCl, 30 bar, 175 °C, 1000 rpm, 180 min.



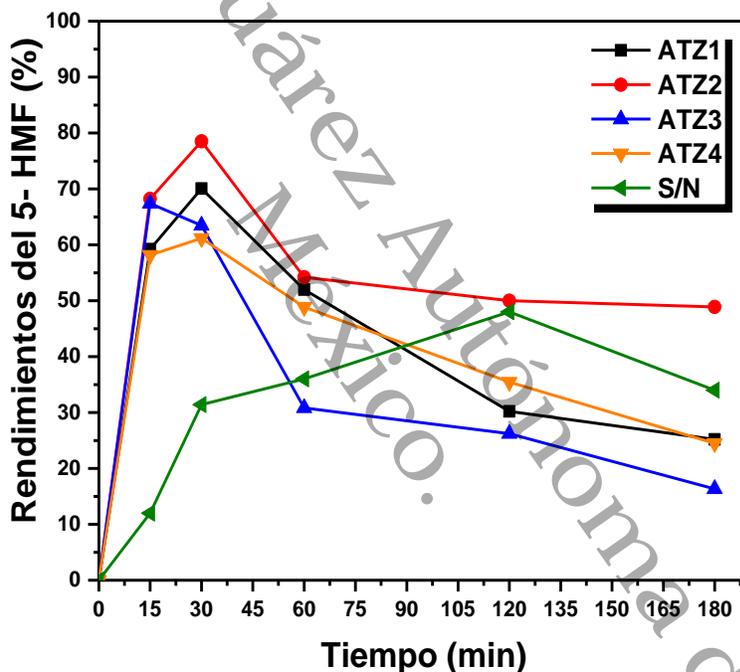
A continuación se describe a detalle la importancia de los sitios ácidos presentes en el catalizador. Los resultados mostrados en TPD-CO<sub>2</sub> y FT-IR de piridina, se puede hacer una relación a través de las propiedades acidas-básicas con respecto a los rendimientos obtenidos. Los catalizadores ATZ generaron  $\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{m}^2$  ATZ1: 0.94, ATZ2:0.78, ATZ3:0.94 y ATZ4:0.98 y  $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2$  ATZ1: 3.20, ATZ2:2.64, ATZ3:6.94 y ATZ4:1.22, podemos asociar una relación en los rendimientos máximo a 30 min ATZ1: 70%, ATZ2:78%, ATZ3:63% Y ATZ4:61% concluyendo que el catalizador ATZ2 tiene la cantidad moderada de sitios ácidos Lewis y sitios básicos Brönsted  $\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{m}^2$ ,  $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2$  ATZ2: 0.78:2.64 generando el rendimiento máximo de 78% 5-HMF. Estos catalizadores siguen la ruta de deshidratación directa para la conversión de glucosa a 5-HMF en tiempos muy cortos<sup>138</sup>, esta ruta se puede observar en el **Esquema 6**. Haciendo énfasis de que estos catalizadores no fueron modificados (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, etc.) para elevar los sitios ácidos y básicos necesarios en esta reacción química. Podemos decir que este sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> contiene una cantidad de sitios ácidos Lewis necesarios para la selectividad y rendimientos en la formación de 5-HMF. El 5-HMF es una molécula de plataforma y es necesaria para la producción del 2,5-Dimetilfurano (2,5-DMF).

Por último la reacción continua, sin embargo, los rendimientos de 5-HMF disminuyen debido a una reacción de rehidratación, esta disminución del producto deseado se puede observar en la **Figura 34 y 35**. Esta reacción de rehidratación ocurre porque los sitios Lewis del catalizador se hidrolizan fácilmente con solventes próticos como H<sub>2</sub>O del sistema bifásico (THF/H<sub>2</sub>O) generando la formación nuevos sitios Brönsted<sup>7</sup>. Estos sitios Brönsted realizan la reacción de rehidratación del 5-HMF produciendo a Ácido levulínico y Ácido Fórmico, estos productos se pueden observar en los RMN C<sup>13</sup> y H<sup>1</sup>. El Ácido levulínico también está valorada como una molécula de plataforma química de alto valor agregado<sup>136</sup>. Este ácido levulínico puede generar otro biocombustible de segunda generación como lo es  $\gamma$ -Valerolactona (gVL) por medio de reacciones de Hidrogenación y deshidratación del ácido levulínico.



Estos catalizadores contienen una cantidad alta de sitios Lewis para obtener rendimientos muy buenos en la conversión de glucosa a 5-HMF. Donde el catalizador ATZ2 se comporta estable y produciendo 48.9% de rendimiento 5-HMF hasta las 3 horas de reacción

Otra explicación de la disminución de rendimientos del 5-HMF, se debe las altas concentraciones de glucosa, ya que, puede ocasionar reacciones secundarias como isomerizaciones a monosacáridos que lleva a reacciones no deseadas en presencia de otros sitios ácidos<sup>142</sup>, como se muestra en el **Esquema 7**.



**Figura 34.** Rendimientos del 5-HMF a partir de D-glucosa de los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

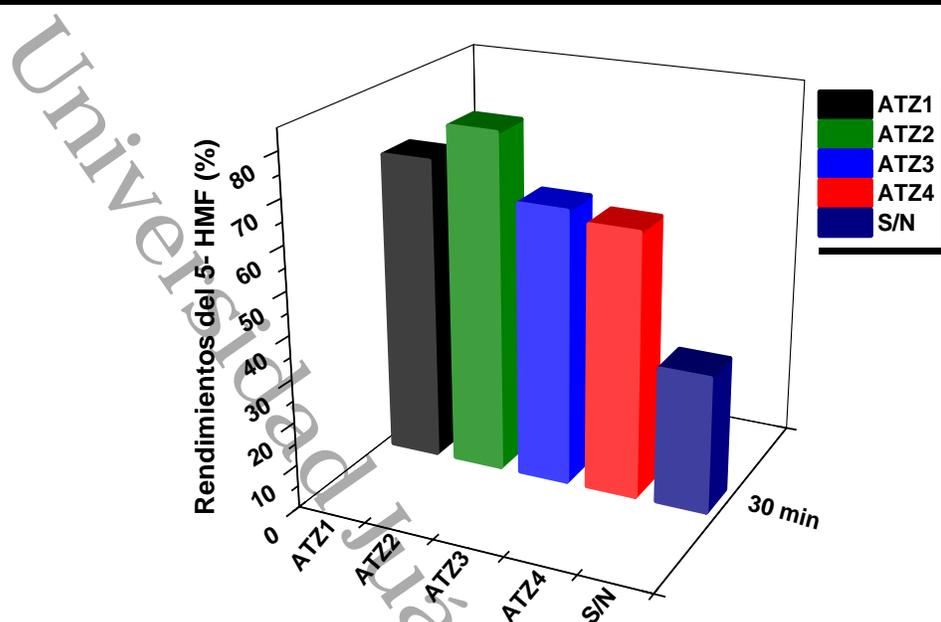


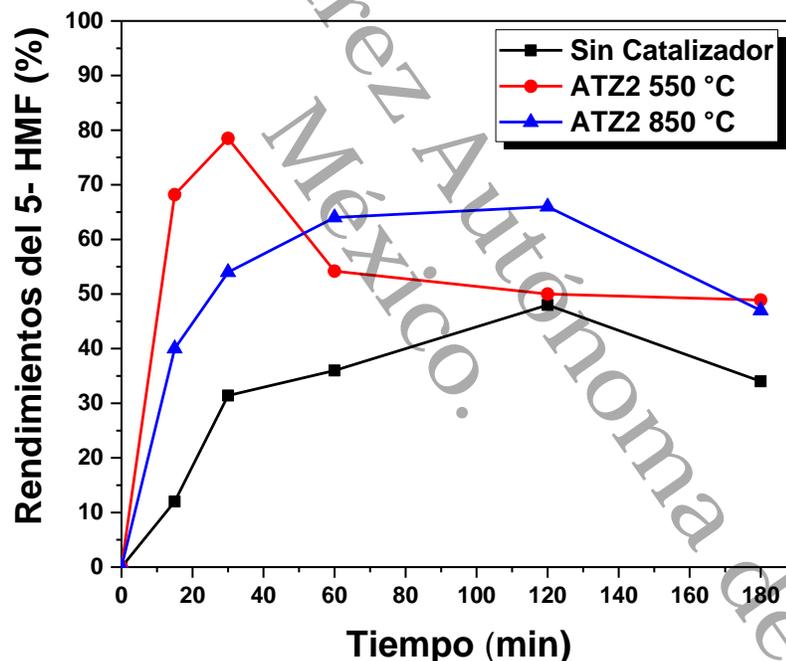
Figura 35. Rendimientos del 5-HMF en 30 min de reacción.

### 3.14. Efecto de la temperatura de calcinación en la actividad catalítica

Se estudió la influencia de la temperatura de calcinación en los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  y su actividad catalítica en la conversión de glucosa a 5-HMF. Las propiedades de los fueron severamente afectadas por la temperatura de calcinación produciendo sinterización, cristalización y colapso de los poros, como el catalizador ATZ2 a 550 °C fue completamente amorfo con un área superficial grande 278.32  $\text{m}^2/\text{g}$  con respecto a el catalizador ATZ2 calcinado a 850 °C teniendo una disminución de área BET 16.36  $\text{m}^2/\text{g}$ , así mismo, mostró diferentes fases cristalinas como  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  descritas en los análisis de DRX.



En la **Figura 36** se encuentran los rendimientos obtenidos a 3 horas de reacción, la reacción sin catalizador genera rendimiento 48% esta reportado que es por el efecto de la temperatura aplicada en el reactor. Mientras que el catalizador ATZ 550 °C tiene una rápida producción de 5-HMF a los 15 min produce 68% de rendimiento, esto por la deshidratación directa que le ocurre a la glucosa debido a la cantidad de sitios ácidos de Lewis presentes en el catalizador para producir 5-HMF, posteriormente se observa que los rendimientos decrecen porque los sitios Lewis se hidrolizan para la obtener sitios Brönsted, ya que estos sitios Brönsted son responsables para rehidratación del 5-HMF a subproductos ácido levulínico y ácido fórmico.



**Figura 36.** Rendimiento del 5-HMF a partir de Glucosa de los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  calcinaos a 550 y 850 °C.

Esta reportado por Zhanga *et al.* (2018) que la cantidad los sitios ácidos presentes en un catalizador disminuyen con la temperaturas elevadas de calcinación, se podría concluir el catalizador ATZ2 calcinado a 850 °C produciría rendimientos menores de 5-HMF y subproductos no aseados por la cantidad reducida se sitios

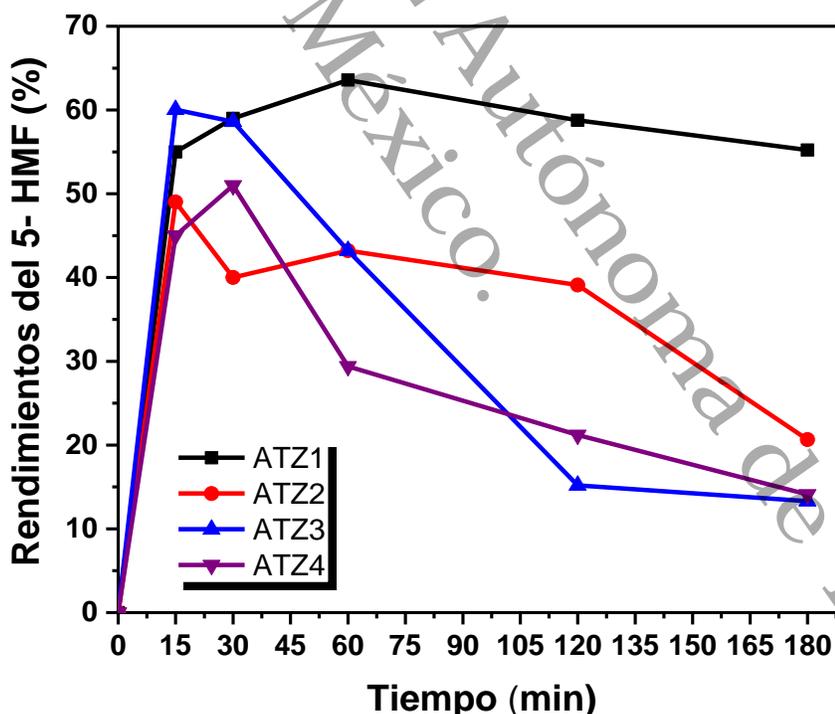


ácidos presentes en el catalizador. Pero este catalizador ATZ A 850 °C presenta fases cristalina como  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  y muchas señales asociadas a  $\text{ZrTiO}_4$  los cuales tiene pocos sitios Lewis en la estructura ortorrómbica  $\text{ZrTiO}_4$ , estos pocos sitios Lewis van produciendo 40% de 5-HMF en 15 min y transcurriendo el tiempo de reacción va incrementando la selectividad del producto 5-HMF, se nota que a 120 min se obtiene 66% de rendimiento de 5-HMF y luego disminuyen por rehidratación del 5-HMF. Se realizó una reacción de glucosa a 5-HMF a partir del catalizador  $\text{ZrO}_2$  a diferentes temperaturas de calcinación (300, 400, 700 y 900 °C), estos catalizadores pasaron de un sistema amorfo a cristalino por el efecto de la temperatura. Finalmente se obtuvo un catalizador con una cantidad mínima de sitios ácidos para producir rendimientos altos del 5-HMF<sup>38</sup>.



### 3.15. Conversión de D-fructosa a 5-HMF

Se evaluó la reacción a partir de la D-fructosa para la obtención de 5-HMF en un sistema básico THF/H<sub>2</sub>O por 3 horas, para esta reacción los catalizadores ATZ tuvieron un comportamiento discontinuo en los rendimientos obtenidos, como el catalizador ATZ3 el cual obtuvo un 60% de rendimiento de 5-HMF a los 15 min de reacción y posteriormente los rendimientos decrecen notablemente como se muestra en la **Figura 37**. Estos rendimientos altos de igual manera a partir de la fructosa se debe a que este monosacárido es más reactivo que la glucosa, está reportado que la constante de velocidad de deshidratación de la fructosa es aproximadamente cuatro veces mayor que la glucosa<sup>143</sup>. La producción de 5-HMF se maximiza a temperaturas relativamente altas produciendo rendimientos en cortos tiempos de reacción (en segundos o minutos)<sup>144</sup>.



**Figura 37.** Rendimientos del 5-HMF a partir de Fructosa de los catalizadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.





La disminución de los rendimientos de 5-HMF como ya se mencionó se debe a la reacción de deshidratación de la molécula de plataforma, por otro lado, existe la formación de polímeros insolubles y así mismo formar compuestos húmicos a partir del 5-HMF y 2,5-dioxo-6-hidroxi-hexanal formado como reacción secundaria mediante la aldol-condensación generando compuestos húmicos grandes, sin embargo, partir de los RMN  $H^1$  solo se encontraron AL y AF a partir de la rehidratación del 5-HMF. El catalizador ATZ1 a los 60 min de reacción se obtuvo un 63.5 % de rendimiento 5-HMF, estos rendimientos de los catalizadores se observa en la **Tabla 9**, este catalizador ATZ1 tiene una tendencia de producción estable de rendimiento como se observa en la **Figura 37**, manteniendo un 55.21 % de rendimiento.

**Tabla 9.** Rendimientos del 5-HMF de los soportes ATZ a partir de Fructosa.

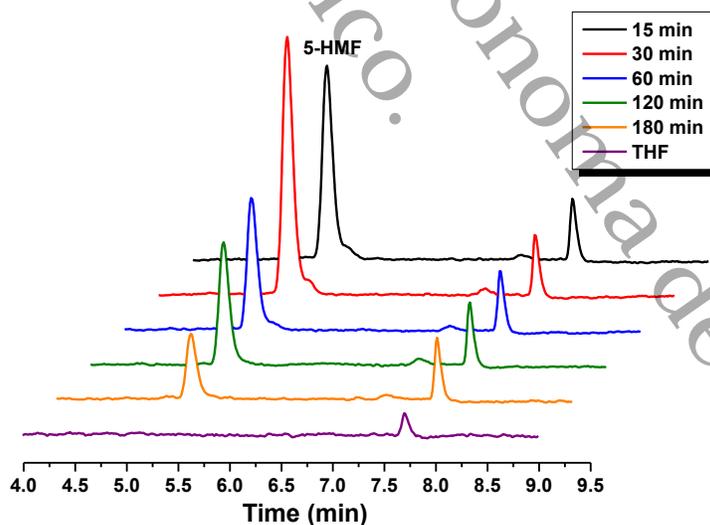
Catalizador	Rendimiento de 5-HMF (%) Vs Tiempo (min)				
	15 min	30 min	60 min	120 min	180 min
ATZ1	55	59	63.57	58.78	55.21
ATZ2	49.02	40	43.21	39.1	20.66
ATZ3	60.04	58.6	43.21	15.2	13.31
ATZ4	45	51	29.4	21.21	14.1

**Condiciones:** 30 mL THF/H<sub>2</sub>O (3:1), 2.5 mmol of D-fructosa, 0.25g de catalizador, 1.2g NaCl, 30 bar, 175 °C, 1000 rpm, 180 min.



### 3.16. Elucidación por RMN H<sup>1</sup> de productos y subproductos de la conversión de monosacáridos

Los cromatogramas que se muestran en la **Figura 38** está el pico característico de 5-HMF en HPLC en un tiempo de retención de 5.28 min, representa a la producción de 5-HMF en la reacción a partir de la glucosa, analizando solamente la fase orgánica en los tiempos establecidos observando un máximo a los 30 min de la reacción. Mientras la reacción se prolonga el rendimiento de 5-HMF va disminuyendo debido a la degradación de 5-HMF y la aparición de nuevos picos representativos de productos secundarios con tiempo de retención a partir de 7 min. Es importante tener en cuenta que la colorimetría de las muestras extraídas en diferentes tiempos, la primera muestra de 15 min tenía un color marrón pálido volviéndose marrón oscuro a los 30 min donde se obtienen los rendimientos máximos, sin embargo, a 180 min de reacción la muestra presentó un color amarillo pálido, por lo tanto, a este tiempo de reacción los rendimientos fueron bajos del 5-HMF. Quizás, el cambio de color de las muestras de reacción la asociamos a la descomposición del producto 5-HMF en productos secundarios.



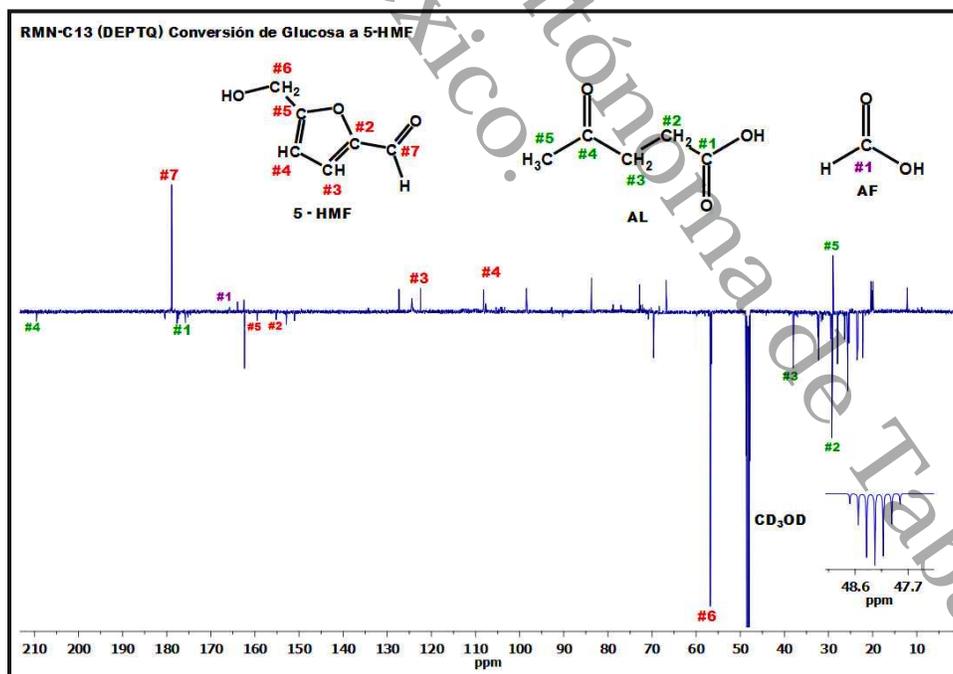
**Figura 38.** Cromatogramas de HPLC-UV a 284 nm del catalizador ATZ2 para el rendimiento de 5-HMF.





La detección de ácido levulínico y ácido fórmico como un subproducto del 5-HMF tienen como desplazamientos en RMN  $H^1$  para AL ( $CH_2-F$   $\delta$ :2.78 ppm y  $CH_2-G$   $\delta$ :2.55 ppm), ( $CH_3-E$   $\delta$ :2.19 ppm)<sup>136,147,148</sup> y para AF ( $COOH$   $\delta$ :8.12 ppm)<sup>149,150</sup>. Estos subproductos fueron producidos por el tiempo transcurrido en la reacción y por la cantidad de agua presente en el sistema bifásico rehidratando la molécula 5-HMF, esta hipótesis apoyada por la literatura donde se ha reportado un rendimiento de 5-HMF más bajo en agua y en sistemas básicos.

Los desplazamientos que se generan sobre los carbonos presentes en cada molécula se pueden observar en la **Figura 40** del espectro RMN  $C^{13}$  (DEPTQ), para el 5-hidroximetilfurfural: tenemos las señales correspondientes de #2C  $\delta$ : 155.11 ppm, #3CH  $\delta$ : 122.47 ppm, #4CH  $\delta$ : 107.94 ppm, #5C  $\delta$ : 159.28 ppm, #6CH<sub>2</sub>  $\delta$ : 57.08 ppm, #7CO  $\delta$ : 178.87 ppm. Para el Ácido Levulínico se observan sus señales en #1COOH  $\delta$ : 175.68 ppm, #2CH<sub>2</sub>  $\delta$ : 28.72 ppm, #3CH<sub>2</sub>  $\delta$ : 37.75 ppm, #4CO  $\delta$ : 209.37 ppm, #5CH<sub>3</sub>  $\delta$ : 28.42 ppm. Finalmente el Ácido Fórmico tiene una señal en #1COOH  $\delta$ : 166.46 ppm.



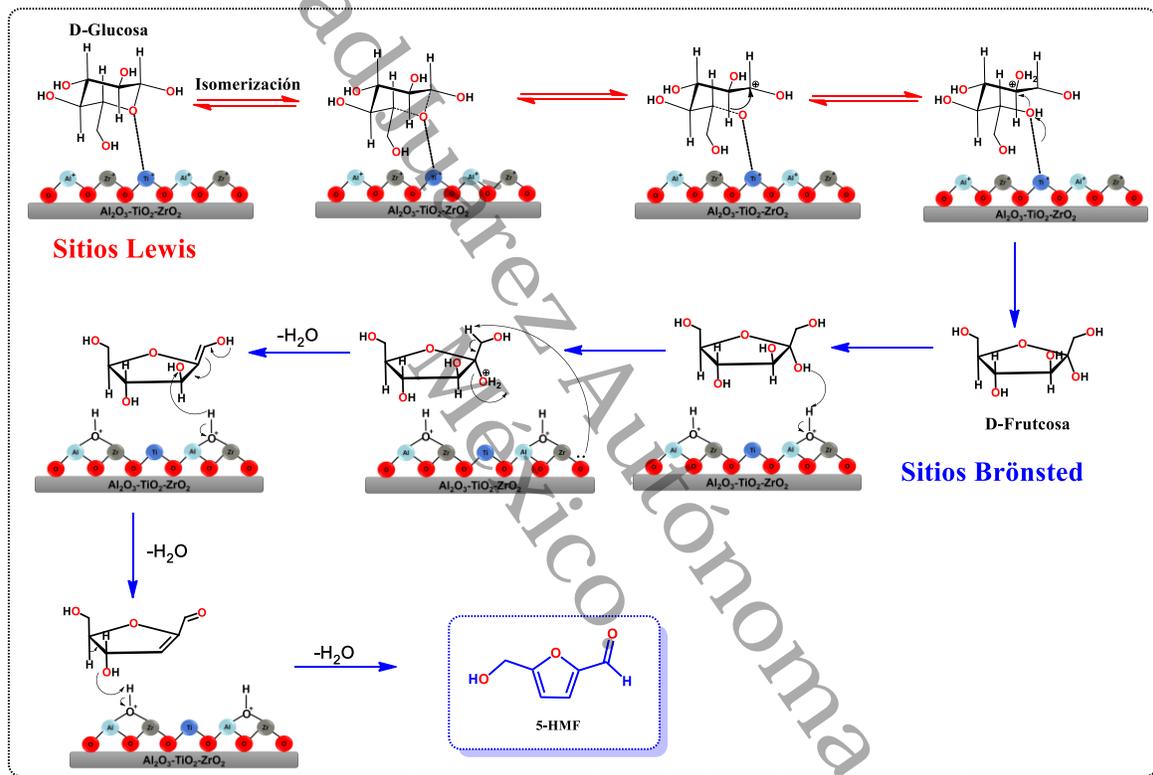
**Figura 40.** RMN  $C^{13}$  (DEPTQ)  $H^1$  (MeOD, 25 °C) del crudo de reacción del catalizador ATZ2 a 180 min.



No se pudo cuantificar los rendimientos de los subproductos de la reacción de rehidratación del 5-HMF, pero está reportado que se produce ácido levulínico y ácido fórmico en una relación equimolar 1:1<sup>21,151</sup>, sin embargo, existen reportes donde el ácido fórmico puede sufrir una descomposición a temperaturas elevadas (>200 °C) existiendo una relación no estequiométrica entre ácido fórmico y el ácido levulínico<sup>152,153</sup>. En el caso de la reacción fue realizada a 170 °C, en donde se pudieron identificar los subproductos de la reacción de deshidratación (Ácido Levulínico y Ácido Fórmico) a través del espectro RMN H<sup>1</sup> del crudo final de la reacción. En estos análisis de RMN no se encontraron señales de reacciones de epimerización y formación de compuestos húmicos.

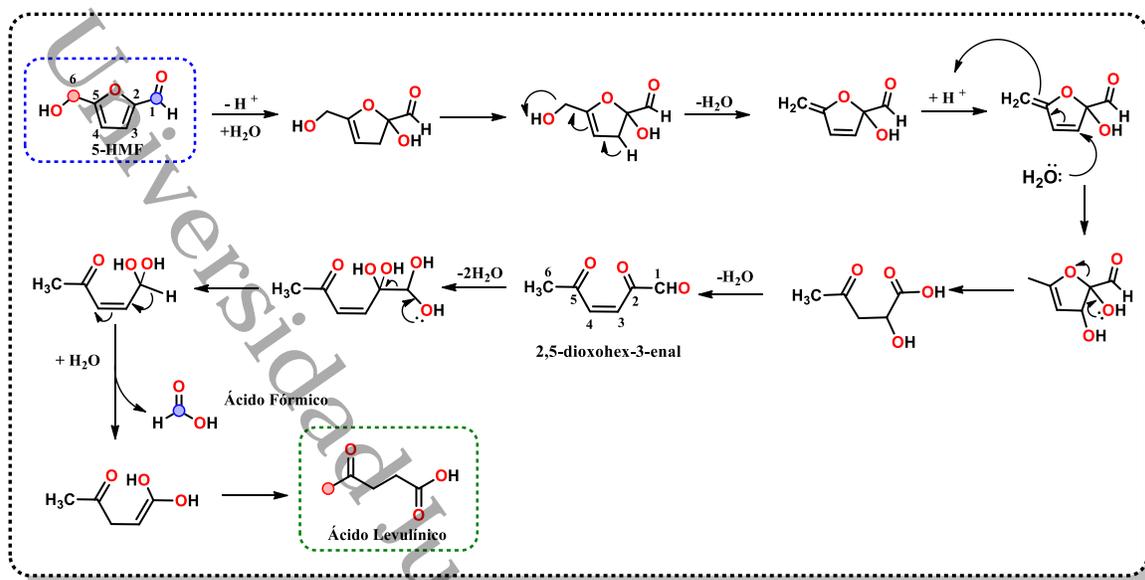
### 3.17. Mecanismo de formación del 5-HMF y Ácido levulínico

El mecanismo de formación del 5-MF se detalla en el **Esquema 8**, se observa las etapas mediante los sitios Lewis/Brönsted superficiales para la formación del 5-HMF, primero se genera la reacción de isomerización de glucosa a fructosa catalizada por los sitios Lewis, mientras para la deshidratación, se observa la pérdida de las 3 moléculas de agua catalizada por los sitios Brönsted produciendo el 5-HMF.



**Esquema 8.** Mecanismo en la conversión D-glucosa a 5-HMF<sup>154, 155, 156</sup>.

La conversión catalítica de 5-HMF a ácido levulínico y ácido fórmico a partir de 5-HMF fue estudiada in situ mediante RMN C<sup>13</sup> y H<sup>1</sup>. En el **Esquema 9** se puede observar la formación del ácido fórmico que es derivado del aldehído presente en 5-HMF. El carbono del grupo aldehído (CHO) se representa con la esfera de color azul (C<sub>1</sub>) que se libera como ácido fórmico, mientras el C<sub>6</sub> hidroximetílico representado de color la esfera de color rojo, después de la eliminación del ácido fórmico, se puede apreciar el inicio a la formación del ácido levulínico<sup>136,147,149</sup>.



**Esquema 9.** Esquema de formación de AL y AF a partir de 5-HMF<sup>157, 158, 159, 160</sup>.

La conversión de 5-HMF es iniciada por la adición nucleofílica de una molécula de agua al grupo aldehído en el enlace  $C=C$  en  $C_2$  y  $C_3$  del 5-HMF en presencia de la Protonación  $H^+$  a través de los sitios ácido de Brönsted, generando intermediarios con adición de grupos hidroxilos (OH) que se van deshidratando. Después de varias reacciones el anillo de furano se abre, formando un 2,5-dioxohex-3-enal intermedio y posteriormente se da la eliminación de  $HCOOH$ , esto debido al enlace inestable de  $C-C$  entre  $C_1$  y  $C_2$ <sup>158</sup>.



# IV. CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES MONO Y BIMETÁLICOS EN LA CONVERSIÓN DEL 5-HMF A 2,5-DMF



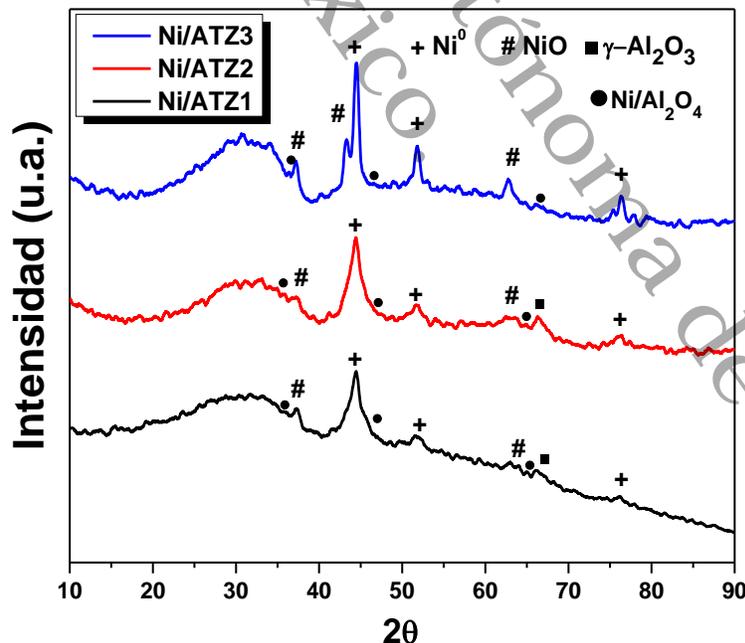


#### 4.1. Resultados y discusiones de catalizadores monometálicos Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

A continuación se describen las propiedades fisicoquímicas por las técnicas de caracterización de los catalizadores monometálicos, así mismo, estos catalizadores fueron evaluados en la producción de los biocombustibles de segunda generación.

#### 4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

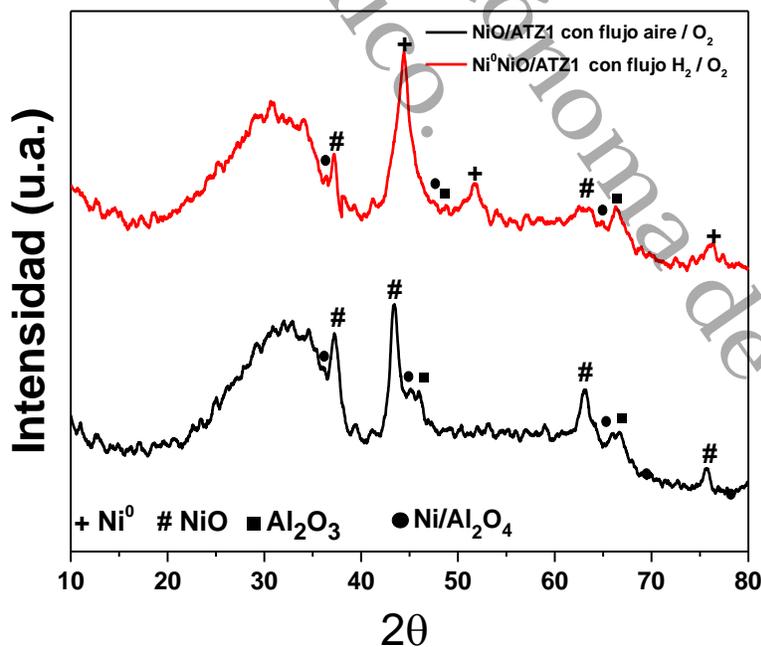
Los catalizadores monometálicos Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> se sintetizaron por dos métodos: por el método impregnación vía húmeda (IVH) y método de suspensión (MS). En los siguientes difractogramas se muestran los efectos de los métodos de preparación, en la **Figura 41** se observan los catalizadores monometálicos preparados por el método de vía húmeda con el contenido de 15% de Níquel, en este método de síntesis encontraron mezclas de fases Ni<sup>0</sup>NiO en todos los catalizadores y esto se debe al tratamiento de calcinación a 400 °C con flujo de H<sub>2</sub> y aire/O<sub>2</sub> de los catalizadores monometálicos.



**Figura 41.** DRX de los catalizadores monometálicos Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ por el método IVH calcinados a 400 °C.



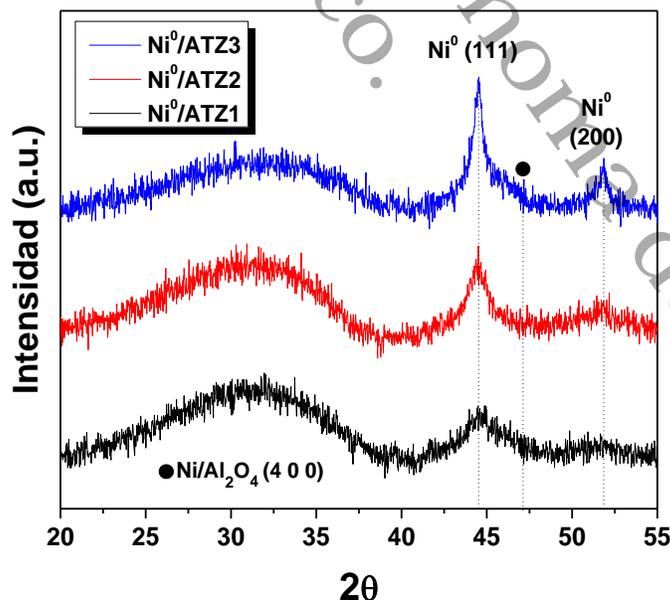
Está reportado que en este método impregnación vía humea se obtienen estas mezclas de fases debido al proceso oxidación y reducción parcial de la sal precursora  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en la superficie el soporte formando cristales  $\text{NiO}$  con estructura cúbica centrada en las caras (FCC), estos cristales de  $\text{NiO}$  se pueden apreciar sus planos cristalinos en la **Tabla 11**, así mismo, se observan muy bien la mayoría de los picos de  $\text{Ni}^0$  metálico con su fase cristalina FCC<sup>161</sup>. Los parámetros estructurales incluyen el tamaño promedio de cristal que se obtiene en base a la reflexión en el  $\theta$ : 44.52 para  $\text{Ni}^0$  (111) metálico, estos tamaños de cristal crecen de forma  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ1} > \text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ2} > \text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$  teniendo un tamaño 17 a 19 nm como se muestran en la **Tabla 12**, estos tamaños corresponden al contenido de níquel 15% impregnado. Se pueden apreciar algunas señales características de la formación de la gamma alúmina  $\theta$ : 46.1 (400) y 66.6 (440) en estos catalizadores monometálicos  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , estas trazas de alúmina también se pueden apreciar en DRX en **Figura 20** en estos soportes ATZ1 y ATZ2 con mayor contenido de alúmina.



**Figura 42.** DRX de los catalizadores monometálicos  $\text{Ni}/\text{ATZ1}$  con diferente flujos.  $\text{H}_2/\text{O}_2$  en la calcinación a 400 °C.



A continuación se puede apreciar el efecto de calcinación en atmosfera oxidativa y reductora para generar las especies  $\text{Ni}^0$  y  $\text{NiO}$ . Los DRX de la **Figura 42** corresponden a los catalizadores monometálicos después de la calcinación en atmósferas de aire y  $\text{O}_2$  se genera una oxidación en el catalizador monometálico  $\text{Ni}/\text{ATZ}$  generando solamente especies de  $\text{NiO}$ , todos los patrones XRD muestran claramente los picos de difracción de planos de cristal  $2\theta$ : 37.22 (111), 43.33 (200) 62.96 (220), 75,50 (311), correspondientes a  $\text{NiO}$  estructurado cúbico (FCC) con un tamaño de cristal de 10 nm en la reflexión de  $\text{NiO}$  (200)<sup>162</sup>. Así mismo se detectan picos correspondientes de la gamma alúmina. Aquí se puede comparar que cuando el catalizador se oxida y se reduce se generan estas mezclas de especies níquel  $\text{Ni}^0/\text{NiO}$  y para generar las especies  $\text{NiO}$  solo se necesita oxidar en atmósferas de aire/ $\text{O}_2$  el catalizador. En la **Figura 41** y **42** también se observaron pequeñas señales de níquel con interacción con la alúmina, que representa los aluminatos de níquel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (JCPDS 10-0339) los planos (311), (400) y (440) con estructura espinela<sup>163</sup>, estas señales también aparecieron en los XPS de estos catalizadores monometálicos.



**Figura 43.** DRX de los catalizadores monometálicos  $\text{Ni}^0/\text{ATZ}$  sintetizados por el método de suspensión calcinada a 400 °C.



El método de suspensión se lleva en presencia de Hidrógeno desde el pretratamiento de la muestra y en la reducción del catalizador, en la **Figura 43** están los difractogramas de los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, estos catalizadores monometálicos sintetizados por método MS, presentaron solo fases de Ni<sup>0</sup> metálico con estructura FCC. Mediante la reducción completa Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O en la superficie, el soporte se cristaliza con tamaños de partículas de 5 a 9.8 nm el pico más definido reflexión de estas especie de Ni<sup>0</sup> corresponde al plano (111), no se aprecian especies oxidadas de NiO pero se aprecia el plano (400) del NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Todas estas señales se confirmaron en el programa JADE 6 y las tarjetas JCPDS se pueden observar en la **Tabla 10**, los planos cristalográficos y los ángulos de difracción en la **Tabla 12**. Todos estos picos fueron reafirmados con el software Driffrac.Eva con los PDF# 00-004-0850 para Ni<sup>0</sup> y PDF# 01-089-5881 NiO. En la **Tabla 12** se encuentran el tamaño de cristal de todos los catalizadores sintetizados por IVH y MS.

**Tabla 10.** Identificación de las especies Ni<sup>0</sup> y NiO a partir de Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) para el Software MDI JADE 6.5.

NiO FCC	Ni FCC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
JCPDS 04-0835 <sup>164,165,166,167</sup>	JCPDS 04-850 <sup>83,168</sup>	
JCPDS 73-1519 <sup>169</sup>		
JCPDS 78-0643 <sup>170,171</sup>		JCPDS 75-0921 <sup>83</sup>
JCPDS 78-0429 <sup>172</sup>	JCPDS 87-0712 <sup>173,174</sup>	
JCPDS 75-0197 <sup>175,176</sup>		
JCPDS 47-1049 <sup>177,178,179</sup>		
JCPDS 73-1523 <sup>180</sup>		
JCPDS 71-1179 <sup>181</sup>		

**Tabla 11.** Planos cristalográficos y los ángulos de difracción de los catalizadores monometálicos.



Ni <sup>0</sup>	NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
44.39 (111)	37.23 (111)	46.1 (400)
51.71 (200)	43.25 (200)	66.6 (440)
76.27 (220)	62.93 (220)	

Los difractogramas además de proporcionarnos las fases cristalinas de los catalizadores monometálicos también nos permiten calcular el tamaño promedio del cristal usando la ecuación de Scherrer:

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

$\beta$  es la anchura del pico a mitad de la altura expresada en radianes  $\beta = \sqrt{\beta^2 - \beta_{equipo}^2}$ , K es la constante de Scherrer o factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada para obtener el difractograma. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 12.** Tamaño de cristal de los catalizadores de Níquel.

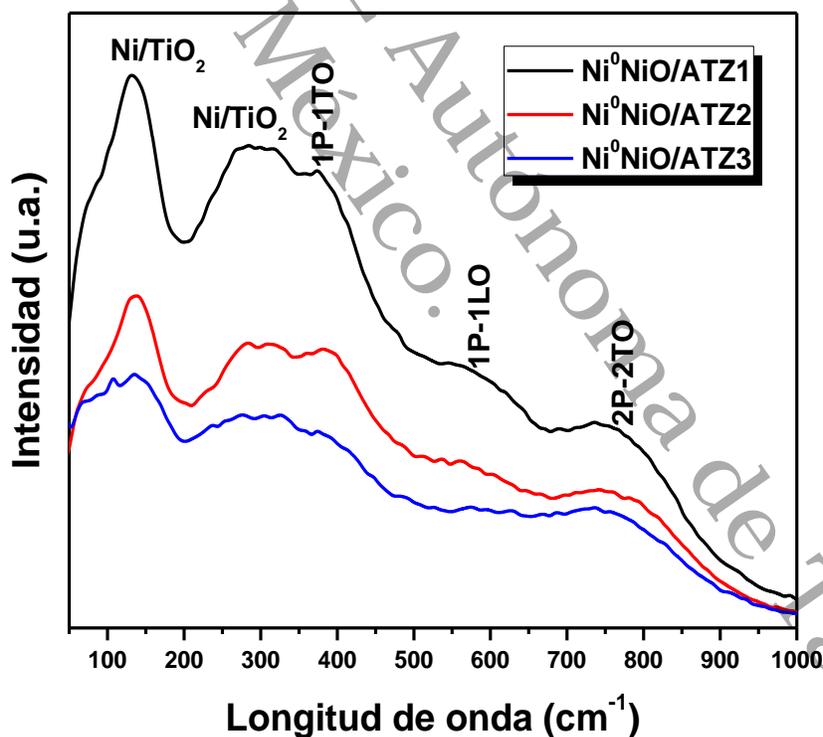
Catalizadores	Tamaño de cristal	Tamaño de cristal	Tamaño de cristal
	Ni <sup>0</sup> /NiO	Ni <sup>0</sup>	NiO
Ni/ATZ1	14.2 nm	5 nm	10.1 nm
Ni/ATZ2	17.7 nm	7.6 nm	-
Ni/ATZ3	18 nm	9.8 nm	19.6 nm



### 4.3. Espectroscopía RAMAN

Para seguir estudiando las propiedades estructurales superficiales de estos catalizadores monometálicos en la **Figura 44** tenemos los espectros Raman analizados a temperatura ambiente de los catalizadores monometálicos preparados por el método de vía húmeda con mezclas de fases Ni<sup>0</sup>/NiO.

Estos espectros Raman presentan picos característicos de modos de vibración NiO en donde los picos por debajo de 600 cm<sup>-1</sup> se deben a la dispersión de primer orden y los que están por encima de 600 cm<sup>-1</sup> se deben a la dispersión de segundo orden<sup>182</sup>. Las cuatro bandas corresponden a FCC de NiO con modos vibracionales 1TO (a > 370), 1LO (a > 570 cm<sup>-1</sup>), modos 2TO (a > 730 cm<sup>-1</sup>), TO+LO (a > 906 cm<sup>-1</sup>) y 2LO (a > 1090 cm<sup>-1</sup>) modos, respectivamente<sup>183</sup>.



**Figura 44.** Espectros Raman de los catalizadores monometálicos sintetizados por Vía húmeda.

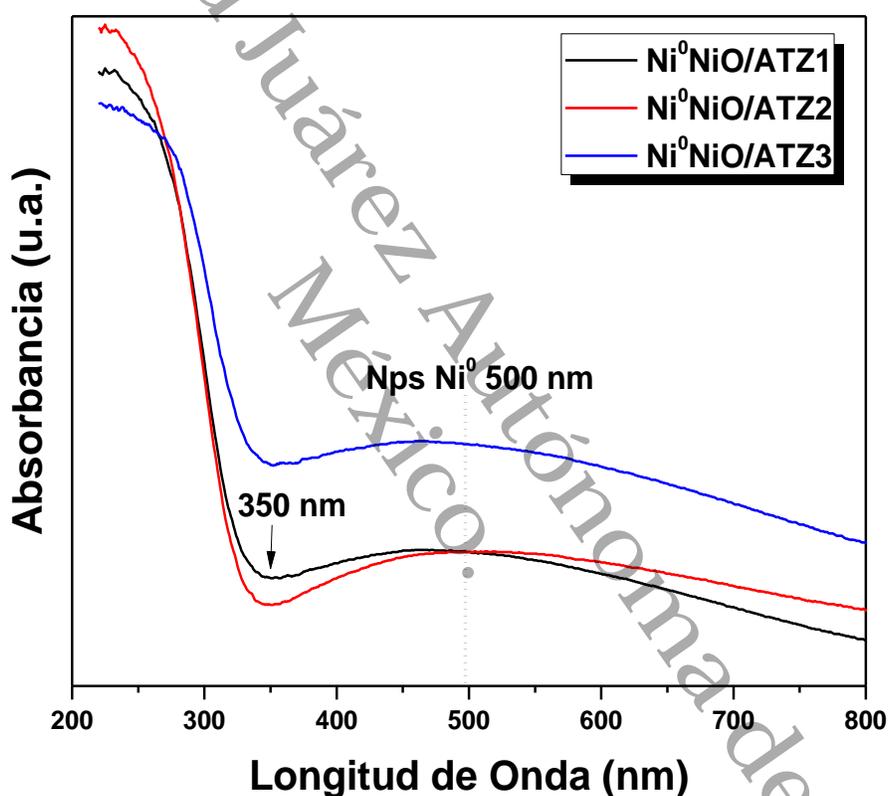


La señal de la banda ubicada en  $381 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a los modos de vibración que se le atribuyen a un fonón (1P) ópticos transversal de primer orden (1TO) y óptico longitudinal (1LO) y  $560 \text{ cm}^{-1}$  estas señales son excitaciones de un solo fonón que son más pronunciadas en los polvos de NiO de tamaño nanométrico<sup>184</sup>, así mismo, presenta valencia mixta  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  ( $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ) correspondiente al color oscuro de los catalizadores monometálicos<sup>185</sup>. Se encuentran bandas débiles a  $> 704 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a los modos de vibración se atribuyen a dos fonones (2P) ópticos transversales de segundo orden 2TO<sup>186</sup>. No se observan señales de bandas  $925 \text{ cm}^{-1}$  (TO + LO),  $1100 \text{ cm}^{-1}$  (2LO) y bandas de magnón (2M) a  $> 1400 \text{ cm}^{-1}$  para NiO esto tal vez que no presenta excitación colectiva de espines de electrones en las nanopartículas de níquel. En estos espectros Raman de estos catalizadores con mezclas de fases, no se observaron bandas de vibraciones de la fase de níquel metálico, esto puede deberse a una cantidad mínima de nanopartículas de  $\text{Ni}^0$ , ya que, en los difractogramas se indica la presencia del estado metálico del níquel<sup>187</sup>.

En estos espectros Raman de los catalizadores monometálicos impregnados, se puede observar s especies de níquel oxidado (NiO), sin embargo, se mantiene algunas señales en los intervalos  $100$  a  $900 \text{ cm}^{-1}$  bandas características de la interacción Ti-Zr amorfa como se observó en los espectros Raman de los soportes ATZ la **Figura 24**, por lo tanto, las primeras señales puede deberse la gran cantidad de defectos que se generan a partir de los tamaño de las nanopartículas Ni indicando vacancias en la superficie del soporte<sup>184</sup>, que pueden ser ocupaos por cationes metálicos  $\text{M} = \text{Ti}^{+4}, \text{Zr}^{+4}$ .

#### 4.4. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa de sólidos DRS (UV-Vis de DRS)

Se realizó el estudio de resonancia de plasmón superficial por espectroscopia UV-Visible de DRS en el rango del espectro de 200 nm a 800 nm en los catalizadores sintetizados por los métodos IVH y MS para confirmar la formación de nanopartículas (Nps) de níquel metálico en la superficie del catalizador monometálico.



**Figura 45.** UV-Vis de DRS de los catalizadores monometálicos Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ sintetizados por el método IVH.

Está reportado que para los metales nobles (Au, Ag y Cu) y también para los metales alcalinos (Na, K y Li), dicha resonancia de los plasmones ocurre en la región visible, mientras que para otros metales (Ni, Pd, V, etc.) la resonancia de los plasmones ocurre en la parte ultravioleta del espectro<sup>188</sup>. En la **Figura 45** se

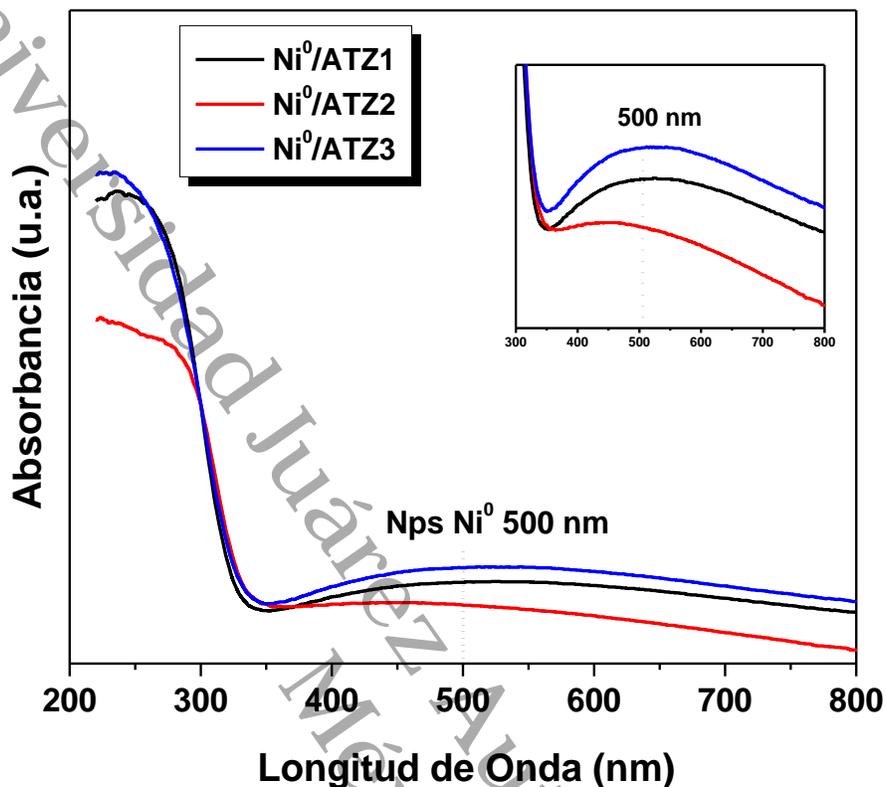




muestran los espectros UV-Vis de DRS de los catalizadores monometálicos de níquel Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ impregnados por el método IVH, la absorción del plasmón superficial comienza 350 nm hasta los 700 nm, este efecto de resonancia está relacionado a nanopartículas de níquel metálico (Ni<sup>0</sup>) en donde la absorción máxima de este plasmón de Nps Ni<sup>0</sup> fue a 500 nm<sup>189</sup>. La intensidad de absorción de estas Nps Ni<sup>0</sup> está relacionada con el tamaño de partícula, ya que, a mayor absorción representa a partículas más grandes, por lo tanto, el tamaño de partícula de estos catalizadores con mezclas de fase son los más grandes comparados con los catalizadores con fases de níquel metálico, esto calculado por la ecuación de Scherrer en los DRX. Sin embargo, para la fase oxidada de níquel (NiO) no se encontraron bandas de absorción.

Los plasmones de superficie son causados cuando la luz incide en las Nps de Ni<sup>0</sup> generando oscilaciones colectivas de los electrones de conducción producidas en la superficie metálica pueden ser inducidas por el campo electromagnético que interactúa<sup>190</sup>, estas oscilaciones de carga colectiva causan una gran mejora resonante del campo local dentro y cerca de la superficie de los Nps de Ni<sup>191</sup>.

Para los catalizadores monometálicos Ni<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sintetizados por el método de suspensión generaron solo Nps de Ni<sup>0</sup> metálico, estas Nps que tienen un tamaño de 5 a 10 nm a partir de DRX también se pueden apreciar en los espectros de DRS, en la **Figura 46** se muestran las absorciones en 350 nm hasta 700 nm y la absorción máxima de este plasmón Nps Ni<sup>0</sup> en 500 nm. Se sabe que la longitud de onda de la resonancia del plasmón superficial es sensible a varios parámetros como el tamaño y la forma de las partículas, la banda de resonancia se ensancha con el aumento de los aumentos en el tamaño de partícula de un metal, estos anchos de bandas son producidos por el 15% de impregnación de níquel<sup>192,193</sup>.

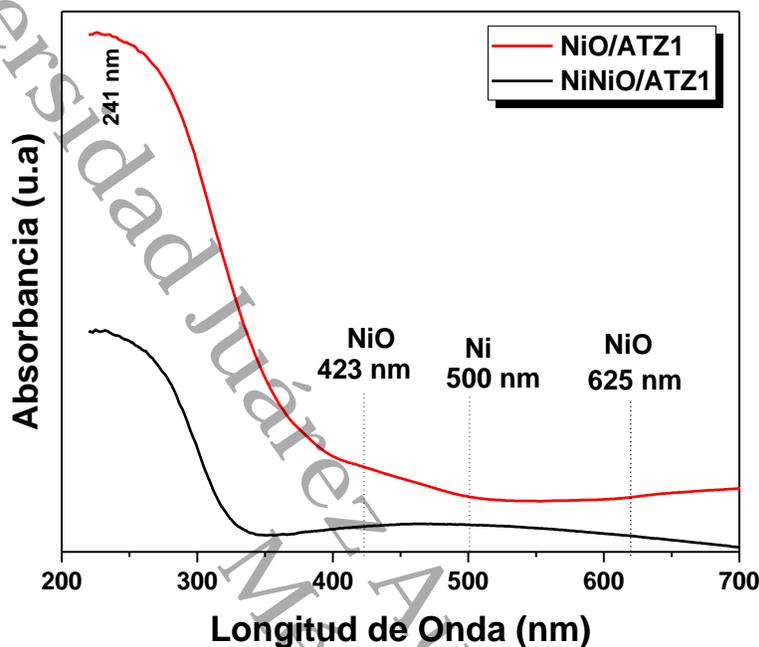


**Figura 46.** UV-Vis con DRS de los catalizadores monometálicos Ni<sup>0</sup>/ATZ sintetizados por el método MS.

Los catalizadores monometálicos sintetizados por el método IVH se estudiaron también mediante espectroscopía de reflectancia difusa, estos catalizadores monometálicos de níquel fueron reducidos y oxidados para ver las especies que puede formar en los DRX de la **Figura 42** se observaron especies NiO y Ni<sup>0</sup>NiO

Los espectros DRS de la **Figura 47** corresponde a los catalizadores monometálicos oxidados sintetizados por el método IVH, se observan la coordinación y el estado de oxidación de las especies de níquel óxido (NiO) comenzando con una absorción fuerte alrededor de la banda 241 nm asignada a las transiciones de transferencia de carga<sup>194</sup> O<sup>2-</sup>→Ni<sup>2+</sup>, se aprecian una banda de absorción débil que va de 400 a 500 nm y está asociada con las transiciones d → d de iones Ni<sup>2+</sup> sugiriendo la presencia de iones Ni<sup>2+</sup> en la coordinación tetraédrica<sup>195</sup> y las bandas débiles a

aproximadamente 600 A 700 nm se atribuyen a las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  coordinadas octaédricamente en la red  $\text{NiO}$ <sup>196</sup>.



**Figura 47.** Uv-Vis de DRS de los catalizadores monometálicos  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ}$  y  $\text{NiO}/\text{ATZ}$  por IVH

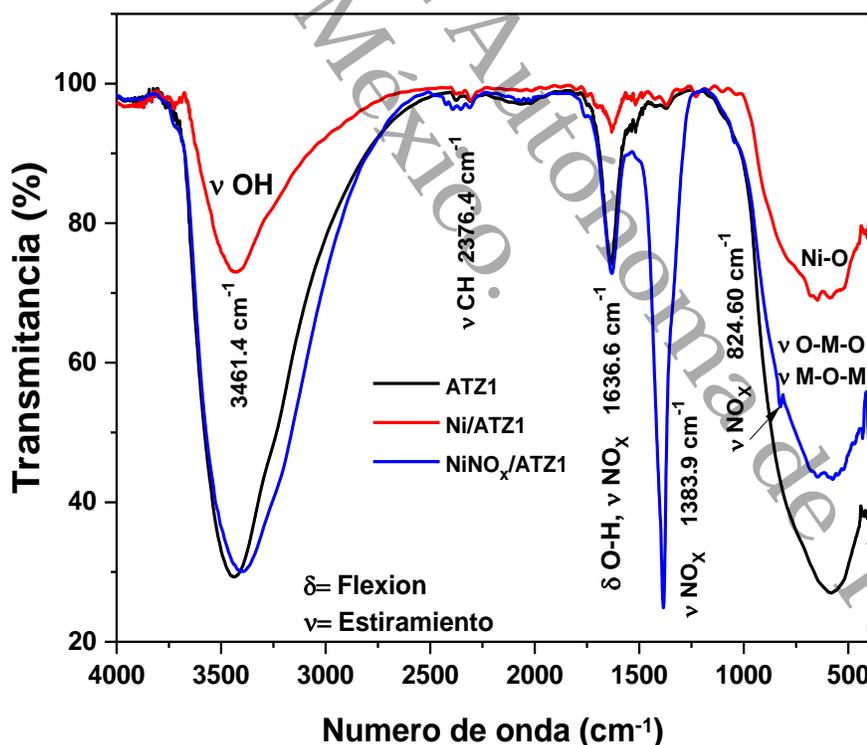
las bandas ancha de 500 a 700 nm en los espectros DRS confirmaron la existencia de iones de níquel  $\text{Ni}^{2+}$  coordinadas en sitios tetraédricos y octaédricos comúnmente con la formación parcial de la fase de aluminato de níquel con una estructura de espinela en la red  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ <sup>196,197</sup>. Esto también se observa en los XPS.

Para el catalizador con las mezclas  $\text{Ni}^0\text{NiO}$  se confirmaron la reducción de iones  $\text{Ni}^{2+}$  en las muestras originales en Ni metálico, debido a esto se genera banda de alta absorción para Nps de  $\text{Ni}^0$  en 500 nm que se debió al plasmón superficial mencionado en los primeros espectros de DRS.

#### 4.5. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier FT-IR

En la **Figura 48** se encuentran las bandas generadas por las diferentes vibraciones de enlaces en los materiales, como se elucidaron los espectros de FT-IR de los soportes las señales de las bandas encontradas  $\nu$ :  $3461.14 \text{ cm}^{-1}$  OH,  $\delta$ :  $1636.6 \text{ cm}^{-1}$  del H-O-H,  $\nu$ :  $2376.4 \text{ cm}^{-1}$  C-H o  $\text{CO}_2$ ,  $\nu$ :  $>800 \text{ cm}^{-1}$  M-O-M.

Así mismo se presentan los espectros infrarrojos FT-IR de Ni/ATZ1 antes de la calcinación en la impregnación de Níquel a partir de la sal precursora  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  por el método IVH, se pueden observar bandas definidas a números de onda  $\nu$ :  $3461.14 \text{ cm}^{-1}$  OH,  $\delta$ :  $1636.6 \text{ cm}^{-1}$  del H-O-H atribuida a la humedad intrínseca de la sal por las 6 moléculas de agua que posee el nitrato de níquel en su estructura y método IVH.



**Figura 48.** Espectros FTIR de los monometálicos Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ por el método IVH.



Los modos vibraciones de  $1636.6$  y  $1383.9 \text{ cm}^{-1}$  fueron atribuidos a vibraciones asimétricas y simétricas de nitratos<sup>198</sup>, estos aniones de nitratos están interaccionando con el soporte.

Después de la calcinación a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , los nitratos se descomponen térmicamente y las bandas mencionadas anteriormente prácticamente algunas decrecen y otras desaparecen por completo esto se produce por la eliminación de nitratos y la humedad intrínseca liberada en forma de vapor de agua. Se observan bandas en modos de vibraciones de  $\nu: 3461.14 \text{ cm}^{-1}$  OH,  $\delta: 1636.6 \text{ cm}^{-1}$  del H-O-H, la introducción de metal Ni disminuyó el intensidad de la banda y se aprecian dos hombros ubicados entre  $900$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  son asignadas a los modos de vibración M-O, M-O-M y O-M-O (M =Ni)<sup>199</sup> con estructuras correspondientes al enlace Ni-O del óxido de níquel<sup>200</sup>, con grupos octaédricos  $\text{NiO}_6$  en la estructura cúbica del centro de la cara (FCC)<sup>201</sup>. Esta señal también se encontraron en los DRX y Uv-Vis, no se encontraron señales por el níquel metálico.



#### 4.6. Fisisorción de Nitrógeno

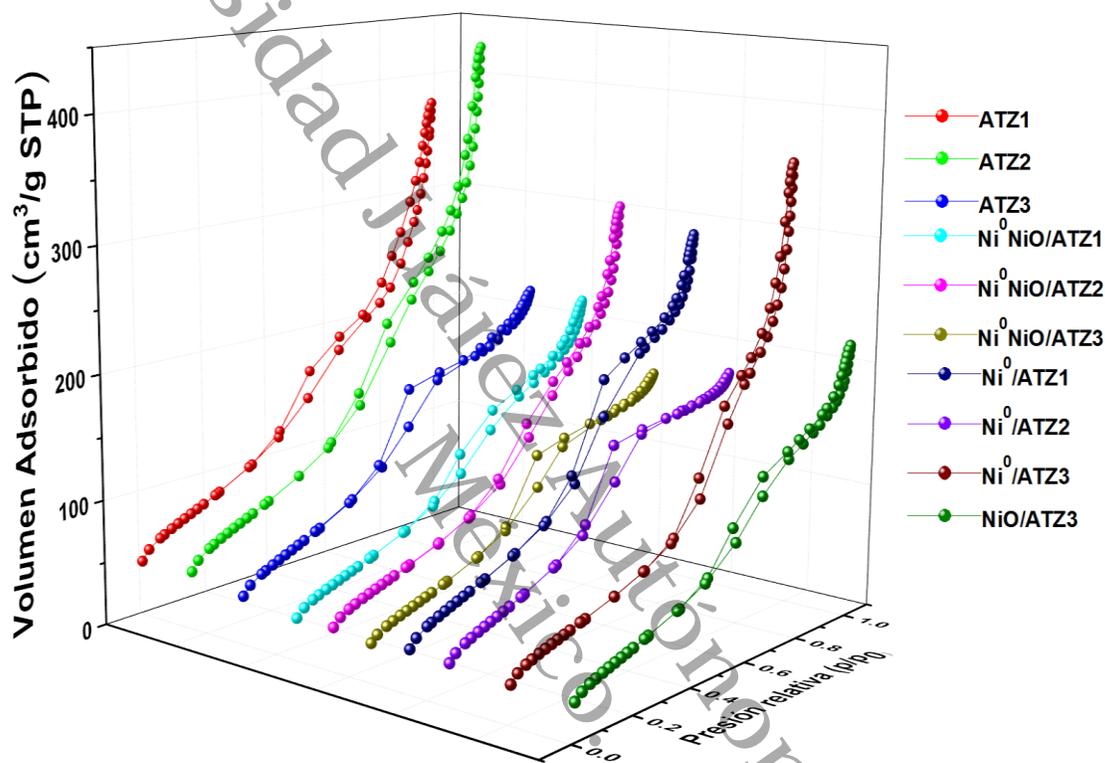
Se compararon las propiedades texturales ( $S_{BET}$ ,  $D_p$  y  $V_p$ ) de los soportes (ATZ) y catalizadores monometálicos Ni/ATZ sintetizados por IVH y MS las cuales se encuentran reportadas en la **Tabla 13**, se puede observar que el soporte ATZ2 con un área superficial de  $278.32 \text{ m}^2/\text{g}$  teniendo una disminución de área superficial a  $203.40 \text{ Ni/ATZ2 m}^2/\text{g}$  al impregnar 15% de Níquel, esta reportado que al impregnar el níquel las áreas específicas disminuyen debido a la incorporación de especies de Níquel ( $\text{Ni}^0, \text{NiO}$ ) en el soporte<sup>202</sup>.

**Tabla 13.** Propiedades superficiales de los catalizadores monometálicos sintetizados por los métodos IVH y MS.

Materiales	%	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro de poro $D_p$ (nm)	Volumen de poro $V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
ATZ1	33-33-33	258.78	5.98	0.53
ATZ2	40-40-20	278.32	7.55	0.60
ATZ3	20-40-40	210.65	4.12	0.34
$\text{Ni}^0\text{NiO/ATZ1}$	15% Ni	192.56	5.01	0.33
$\text{Ni}^0\text{NiO/ATZ2}$	15% Ni	203.40	6.76	0.43
$\text{Ni}^0\text{NiO/ATZ3}$	15% Ni	184.77	4.03	0.26
$\text{Ni}^0\text{/ATZ1}$	15% Ni	219.17	4.20	0.42
$\text{Ni}^0\text{/ATZ2}$	15% Ni	205.56	5.43	0.39
$\text{Ni}^0\text{/ATZ3}$	15% Ni	183.15	7.51	0.48
$\text{NiO/ATZ3}$	15% Ni	162.78	5.21	0.32

Los diámetro de poro promedio se calcularon mediante el método BJH para sólidos mesoporosos, los materiales también sufrieron una disminución de  $D_p$  el soporte ATZ2 tenía  $D_p$  de 7.55 nm cuando se realizó la incorporación de níquel estos valores  $D_p$  decrecieron a  $\text{Ni}^0\text{NiO/ATZ2}$  6.76 nm,  $\text{Ni}^0\text{/ATZ2}$  5.34 nm,  $\text{NiO/ATZ2}$  5.21 nm lo cual podría atribuirse a la incorporación generando aglomeración de especies Ni y bloqueando las cavidades delos poros.

En la **Figura 49** se muestran isothermas similares a la de los soportes, son isothermas tipo IV característico de un material mesoporoso con un lazo de histéresis tipo H<sub>2</sub>. Este tipo de isothermas de adsorción aparece en todos los catalizadores monometálicos sintetizados por distintos métodos de síntesis.

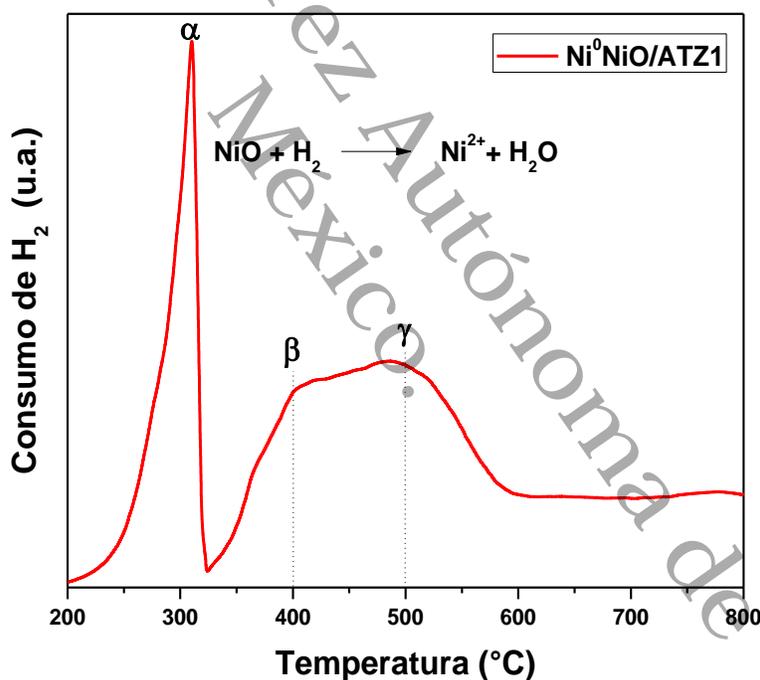


**Figura 49.** Isothermas de adsorción de los soportes y catalizadores monometálicos sintetizados por los métodos IVH y MS.



#### 4.7. Reducción a Temperatura Programada de Hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>)

Los resultados de TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores monometálicos con mezcla de fases (Ni<sup>0</sup>/NiO), proporciona las temperaturas en donde el óxido metálico se reduce a metal y a las interacciones metal-soporte. Este análisis se realizó para los catalizadores frescos con la impregnación de 15% Ni. Los perfiles de reducción de la **Figura 50** se observan 3 picos, el primer pico muy agudo en  $\alpha$  a 300 °C podría atribuirse a la reducción de partículas de NiO. El Ni<sup>2+</sup> del NiO es reducido en una sola etapa a níquel metálico de acuerdo a la siguiente ecuación:  $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}^{203}$ , esta reducción directa de NiO a especies metálicas de Ni<sup>0</sup>, se debe una interacción débil en la superficie del soporte<sup>177</sup>.



**Figura 50.** Perfil de TPR H<sub>2</sub> de catalizador monometálicos Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ1 calcinado a 400 °C.





En el pico  $\beta$  que se genera a una temperatura de 400 °C, se atribuye a la reducción de NiO bulk (especies libres de NiO)<sup>204,205</sup>. El pico  $\gamma$  a 500 °C, podría atribuirse a la reducción de partículas de NiO con interacciones más fuertes con el soporte, probablemente, el níquel se incorporó al soporte con sus diferentes sitios de coordinación tetraédrica y octaédrica, por lo tanto, se generaran nuevas interacciones metal soporte que necesitan a temperaturas elevadas para reducirse<sup>206</sup>. Se puede apreciar un pico cerca a los 800 °C, este pico corresponde las especies de níquel que interactúan con la alúmina del soporte, por lo tanto, la reducción en este pico corresponde a la estructura de espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, esta estructura genera una fuerte interacción metal-soporte, sin embargo, la fuerte interacción necesita una mayor temperatura de reducción (> 800 °C)<sup>207</sup>.

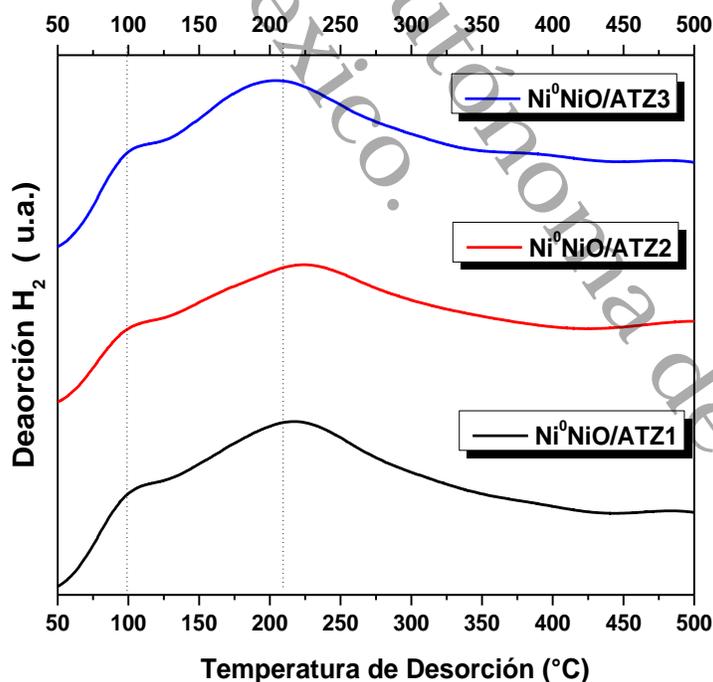
En este TPR-H<sub>2</sub>, se puede argumentar que existen más especies de óxido de níquel (NiO) que de níquel metálico (Ni<sup>0</sup>), esto se atribuye a la conducción de oxígeno iones a través de la superficies del soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>), por lo tanto, se producen más especies oxidadas que níquel metálico<sup>208</sup>. Este argumento se confirma con los análisis XPS.



#### 4.8. Desorción a Temperatura Programada de Hidrógeno TPD de H<sub>2</sub>

Estos termogramas de TPD-H<sub>2</sub> de la **Figura 51** mostraron varios picos de desorción hidrógeno en diversas regiones de temperatura de los catalizadores monometálicos Ni/ATZ sintetizados por los Métodos de Vía Húmeda. Este análisis de TPD-H<sub>2</sub> nos brinda información de la capacidad de adsorción de hidrógeno en la superficie del catalizador para la conversión de compuestos para este proyecto.

Se pueden distinguir dos tipos de picos de desorción H<sub>2</sub> en los catalizadores monometálicos Ni/ATZ con 15% de Níquel, el primer pico que se encuentra a 100 °C generalmente se atribuye al hidrógeno desorbido interactúa débilmente con los sitios de las nanopartículas metálicas e indica la fracción expuesta en la superficie metálica de los átomos de Ni y son directamente relacionado con sitios catalíticos metálicos activos<sup>209,210</sup>. El segundo pico aparece a partir de 200 °C se atribuyen al hidrógeno desorbido ubicado en las capas superficiales del soporte óxido mixto, en este pico hay mayor desorción de hidrógeno<sup>211</sup>.



**Figura 51.** Perfiles de TPD-H<sub>2</sub> de los catalizadores monometálicos Ni/ATZ sintetizados por el método IVH.



La cantidad total de hidrógeno desorbido fue calculado a partir de la deconvolución de las áreas de los picos de los perfiles TPD-H<sub>2</sub>, asumiendo una estequiometría H/Ni: 1 que un átomo de hidrógeno se adsorbe en un solo átomo de níquel con respecto a esto se calculó el porcentaje de dispersión metálica (%D) y el tamaño de cristalito metálico (TCM). Las ecuaciones para estos cálculos se encuentran en el **Anexo A.6.**

En la **Tabla 14** están los resultados calculados de las áreas de los perfiles TPD-H<sub>2</sub>, se puede ver que el catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 tiene una cantidad mayor  $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$  y porcentaje de dispersión que los otros catalizadores, el tamaño de cristalito para este mismo catalizador es de 19.6 nm teniendo el mismo efecto de ser el catalizador con mayor tamaño como se observaron en DRX del tamaño promedio de cristal, esto puede causar una contribución en la evaluación catalítica.

Podemos destacar que los porcentajes bajos de dispersión metálica (%D) también se atribuyen al hecho que existen pocas especies metálicas (Ni<sup>0</sup>) en la superficie del catalizador. Estas partículas metálicas en estas reacciones de hidrogenación son muy requeridas ya que son sitios metálicos disponibles para la obtención de los biocombustibles.

**Tabla 14.** Dispersión total  $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ , tamaños del cristalito metálico de los catalizadores por el método vía húmeda determinados por TPD de H<sub>2</sub>.

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	TPD- H <sub>2</sub> (H/M $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	% D (H/M)	TCM (nm)	DRX (nm)
Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ1	192.56	184	7.19	13	14.2
Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ2	203.40	190	7.47	13.7	17.7
Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3	184.77	194	7.55	14.7	19.6

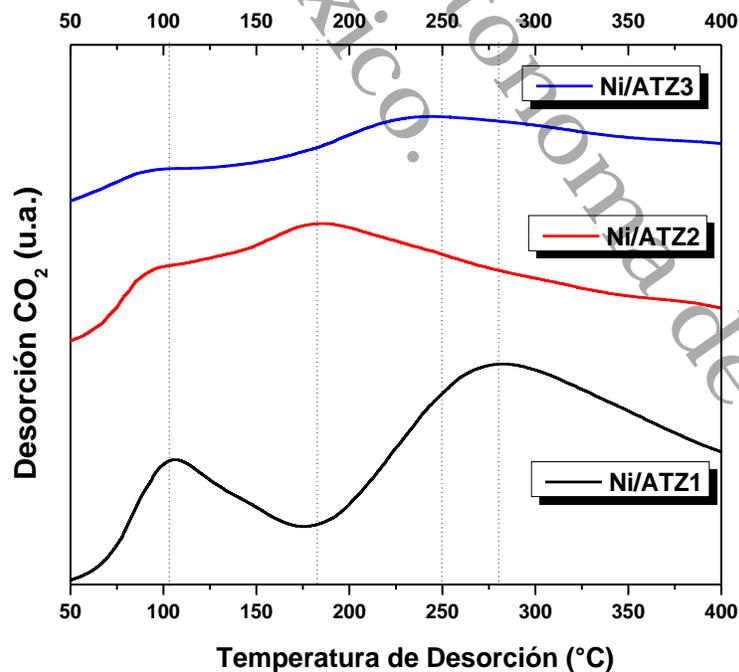
TCM = Tamaño Promedio de Cristalito Metálico

%D = porcentaje de dispersión metálica



#### 4.9. Desorción a Temperatura Programada de Dióxido de Carbono TPD de CO<sub>2</sub>

La temperatura de desorción programada de CO<sub>2</sub> proporciona información de los sitios básicos (Brønsted o Lewis) disponibles en la superficie del catalizador monometálico, esta técnica determina la fuerza de basicidad mediante de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en la superficie del catalizador, el CO<sub>2</sub> se adsorbe molecularmente o disociativamente en la superficie del catalizador, posteriormente comienza la desorción de CO<sub>2</sub> mediante el aumento de la temperatura, por lo tanto, es posible medir la fuerza de sitios básicos disponibles en el catalizador<sup>210</sup>. Los resultados de caracterización de TPD-CO<sub>2</sub> de los catalizadores se muestran en la **Figura 52**. Todos los catalizadores Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ mostraron un pico de desorción a baja temperatura cerca de 100 °C, que se atribuye a la desorción de CO<sub>2</sub> adsorbido en el níquel en la superficie del catalizador<sup>211</sup>, a esta temperatura está relacionado con sitios básicos muy débiles del catalizador como se puede observar en la **Tabla 15** la distribución de fuerza de basicidad.



**Figura 52.** Perfiles de TPD de CO<sub>2</sub> de los catalizadores monometálicos Ni/ATZ sintetizados por el método de IVH.



Los picos de baja temperatura (100 a 450 °C) indican señales atribuidas al CO<sub>2</sub> adsorbido molecularmente del níquel metálico<sup>212</sup> y estos picos a >250 °C de desorción de CO<sub>2</sub> se encuentran sitio débiles e intermedios básicos. Está reportado por He *et al.* (2016) que también se pueden apreciar tres picos de desorción química llamados  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , que corresponden a tres estados diferentes de las especies de Ni como los TPR-H<sub>2</sub> mencionados anteriormente<sup>211</sup>.

Se puede notar la diferencia en la cantidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los soportes óxidos mixtos con los catalizadores monometálicos de Níquel, en la **Tabla 5** se encuentran los valores obtenidos de los óxidos mixtos ATZ1:827, ATZ2:736, ATZ3:1462  $\mu\text{molCO}_2/\text{g}$  estos valores disminuyen para los catalizadores Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ2 y Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 estos valores están en la **Tabla 15**. Esta disminución en cantidad de sitios totales en los catalizadores monometálicos puede deberse que se están formando más sitios Lewis en la superficie del catalizador debido a las especies encontradas en los catalizadores como Ni<sup>0</sup>, NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, esta formación de sitios Lewis puede favorecer la reacción para la obtención de biocombustibles (2,5-DMF y gVL).

**Tabla 15.** Distribución de fuerza de basicidad, densidad de sitios y cantidad de sitios totales de los catalizadores monometálicos Ni/ATZ por el método IVH.

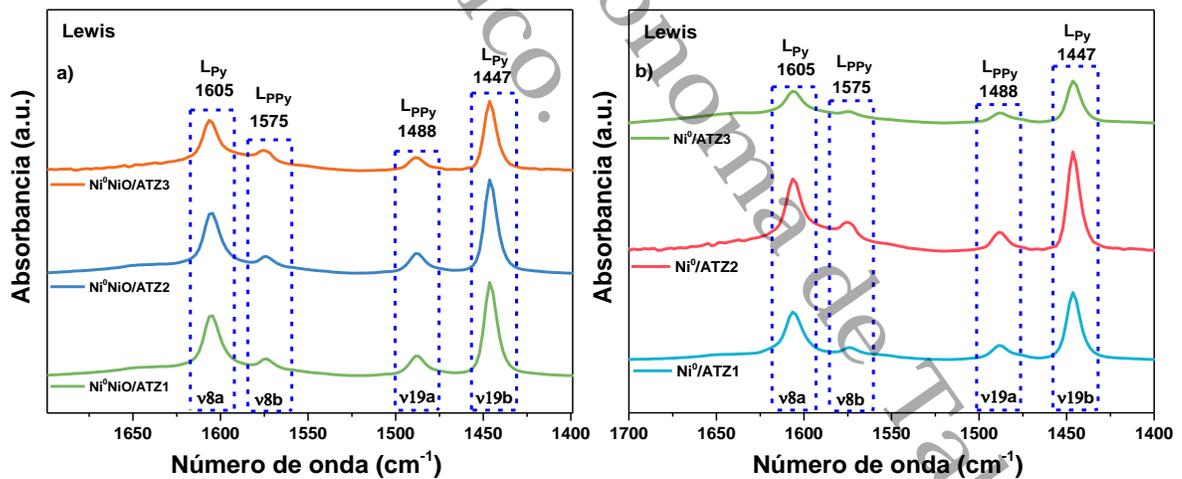
Muestra	Distribución de fuerza de sitios básicos (Área %)				Capacidad de adsorción ( $\mu\text{molCO}_2/\text{g}$ )	Densidad de sitios básicos ( $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2$ )	S <sub>BET</sub> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
	Muy Débil (80-250)	Débil (250-380)	Medio (380-450)	Fuerte (450-550)			
Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ1	35	5	60	0	880	4.60	192.56
Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ2	55	14	31	0	447	2.20	203.40
Ni <sup>0</sup> NiO/ATZ3	44	31	25	0	438	2.37	184.77



#### 4.10. Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier de adsorción con Piridina (FT-IR Py<sub>ad</sub>)

Se realizó el análisis FT-IR Py<sub>ad</sub> que determina la acidez cualitativamente y cuantitativamente de los sitios ácidos de Lewis y/o Brönsted presentes en el superficie del catalizador a través de la adsorción de piridina gaseosa vibracional, se midió en la región del espectro infrarrojo de 1700-1400 cm<sup>-1</sup>.

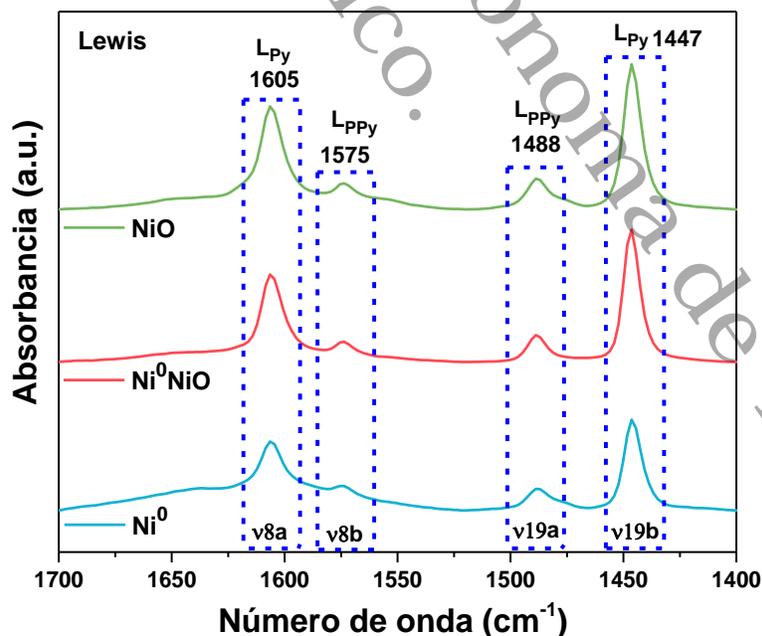
En la **Figura 53** se muestran los espectros FT-IR Py<sub>ad</sub> a 210 °C, las vibraciones del anillo de la piridina con los sitios superficiales del catalizador monometálico con especies metálicas Ni<sup>0</sup> y fases oxidadas NiO de níquel. Se generaron bandas con vibraciones de estiramiento v<sub>8a</sub>:1605 y v<sub>19b</sub>:1447 cm<sup>-1</sup> estas bandas están relacionadas con la LPy coordinado adsorbidos en sitios ácidos de Lewis con los metales y cationes presentes<sup>213</sup>. Así mismo se encontraron vibraciones de estiramiento en las bandas v<sub>8b</sub>:1575, v<sub>19a</sub>:1488 relacionadas LPPy del par electrónico de la piridina con las especies M-O, están bandas de estiramiento están en la **Tabla 6**.



**Figura 53.** Espectros FT-IR Py<sub>ad</sub> de los catalizadores monometálicos Ni<sup>0</sup>/ATZ, Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ sintetizados por el método IVH y MS.



También se realizaron espectros FT-IR  $P_{yad}$  de las distintas especies de níquel ( $Ni^0$ ,  $Ni^0NiO$ ,  $NiO$ ) en el soporte ATZ3, estos espectros FT-IR  $P_{yad}$  se observan en la **Figura 54** donde se aprecian las mismas bandas vibracionales  $\nu_{8a}$ :1605,  $\nu_{8b}$ :1575,  $\nu_{19a}$ :1488 y  $\nu_{19b}$ :1447  $cm^{-1}$  características de sitios ácidos de Lewis presente en todos los catalizadores. En este soporte ATZ3 en donde fue impregnado el Níquel tiene una composición 20% $Al_2O_3$ -40% $TiO_2$ -40% $ZrO_2$  genero de igual manera puros sitios Lewis y la cantidad de sitios ácidos calculados por áreas bajo las curvas descrita por C.A. Emeis fue de ATZ3:198  $\mu mol_{py}/g_{cat}$ , después de la impregnación se cuantificaron la acidez de las sitios como se muestra en la **Tabla 16**. Las especies de níquel en los catalizadores monometálicos  $NiO$ : 160  $\mu mol_{py}/g_{cat}$  >  $Ni^0 NiO$ : 146  $\mu mol_{py}/g_{cat}$  >  $Ni^0$ : 108  $\mu mol_{py}/g_{cat}$  obteniendo que el catalizador  $NiO/ATZ3$  contiene más sitios Lewis por  $Ni^{2+}$  de la especie oxidada, mientras que las otras especie  $Ni^0$  y  $Ni^0NiO$  contiene menor cantidad de sitios Lewis, esto se debe a la reducción de la especie  $NiO$  a  $Ni^0$  generando sitios metálicos como se observan en TPD- $H_2$  y TPR- $H_2$ .



**Figura 54.** Espectros FT-IR  $P_{yad}$  de las fases presentes en los catalizadores monometálicos Ni/ATZ3.



Todos los catalizadores por los dos métodos (IVH, MS) y con sus diferentes fases de níquel mostraron sitios Lewis, la distribución de los sitios ácidos Lewis pueden favorecer preferentemente la iniciación por protonación en diferentes moléculas, mientras sitios metálicos favorece a la hidrogenación y asociada con otras propiedades de estos catalizadores generar buenas actividades catalíticas en diferentes reacciones.

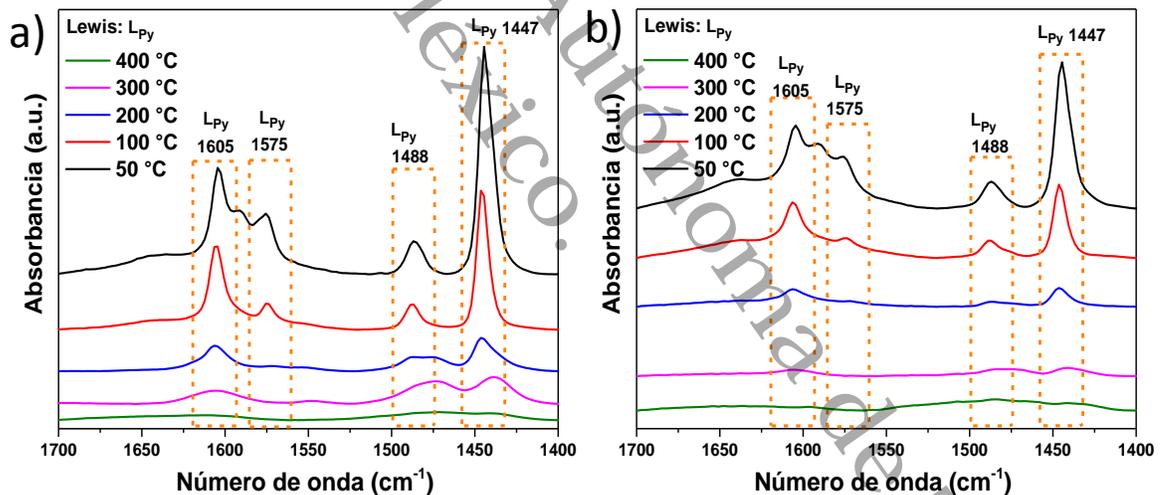
**Tabla 16.** Sitios ácidos de tipo Lewis, cantidad de piridina por metro cuadrado catalizador a 210 °C de los catalizadores monometálicos.

Muestra	Área específica m <sup>2</sup> /g	Brönsted μmol <sub>py</sub> /g <sub>cat</sub>	Lewis μmol <sub>py</sub> /g <sub>cat</sub>	μmol <sub>py</sub> /m <sup>2</sup>
Ni <sup>0</sup> /ATZ1	219.17	0	108	0.49
Ni <sup>0</sup> /ATZ2	205.56	0	225	1.09
Ni <sup>0</sup> /ATZ3	183.15	0	103	0.56
Ni <sup>0</sup> NiO /ATZ1	192.56	0	411	2.13
Ni <sup>0</sup> NiO /ATZ2	203.40	0	220	1.08
Ni <sup>0</sup> NiO /ATZ3	184.77	0	146	0.79
NiO/ATZ3	162.78	0	160	0.98





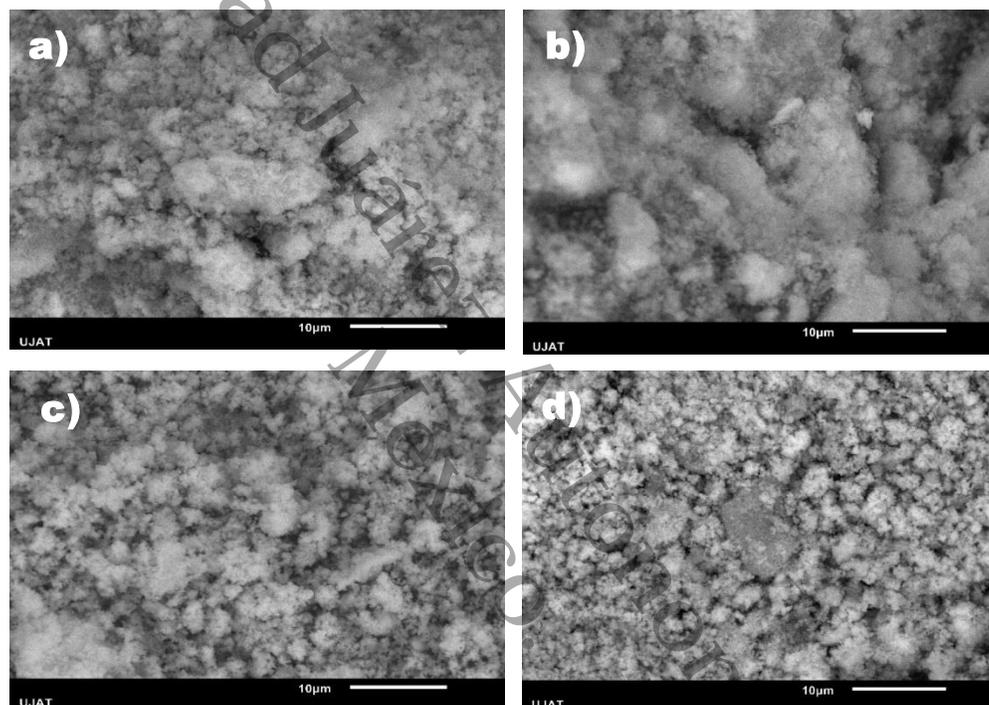
En la **Figura 55** se muestran los espectros FT-IR  $Py_{ad}$  a diferentes temperaturas de desorción, podemos observar el efecto de disminución de concentración  $\mu\text{molpy}/g_{\text{cat}}$  con respecto al aumento de temperatura. Para el catalizador monometálico  $Ni^0NiO/ATZ3$  contiene  $835 \mu\text{molpy}/g_{\text{cat}}$  a  $50^\circ\text{C}$  interpolando la temperatura a  $210^\circ\text{C}$  se obtiene  $146 \mu\text{molpy}/g_{\text{cat}}$  concluyendo que existen sitios ácidos de Lewis con fuerza intermedia que existen a esa temperatura, este catalizador a los  $300^\circ\text{C}$  contiene sitios Lewis que son representativo a sitios fuertes. Sin embargo, el catalizador  $Ni^0/ATZ3$  contiene una acidez alta de  $958 \mu\text{molpy}/g_{\text{cat}}$  en el rango de  $50^\circ\text{C}$  pero aumentando la temperatura esos sitios decrecen drásticamente, por lo tanto, a  $210^\circ\text{C}$  existe una cantidad moderada de sitios ácidos  $103 \mu\text{molpy}/g_{\text{cat}}$  correspondientes a una fuerza de acides moderada, hay que determinar la acidez adecuada, ya que, es de suma importancia en las reacciones para la obtención de biocombustibles.



**Figura 55.** Espectros FT-IR  $Py_{ad}$  de a)  $Ni^0NiO/ATZ3$  y b)  $Ni^0/ATZ3$  a diferentes temperaturas de desorción  $50^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ .

#### 4.11. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): Análisis cuantitativo y cualitativo de los catalizadores monometálicos impregnados por vía húmeda

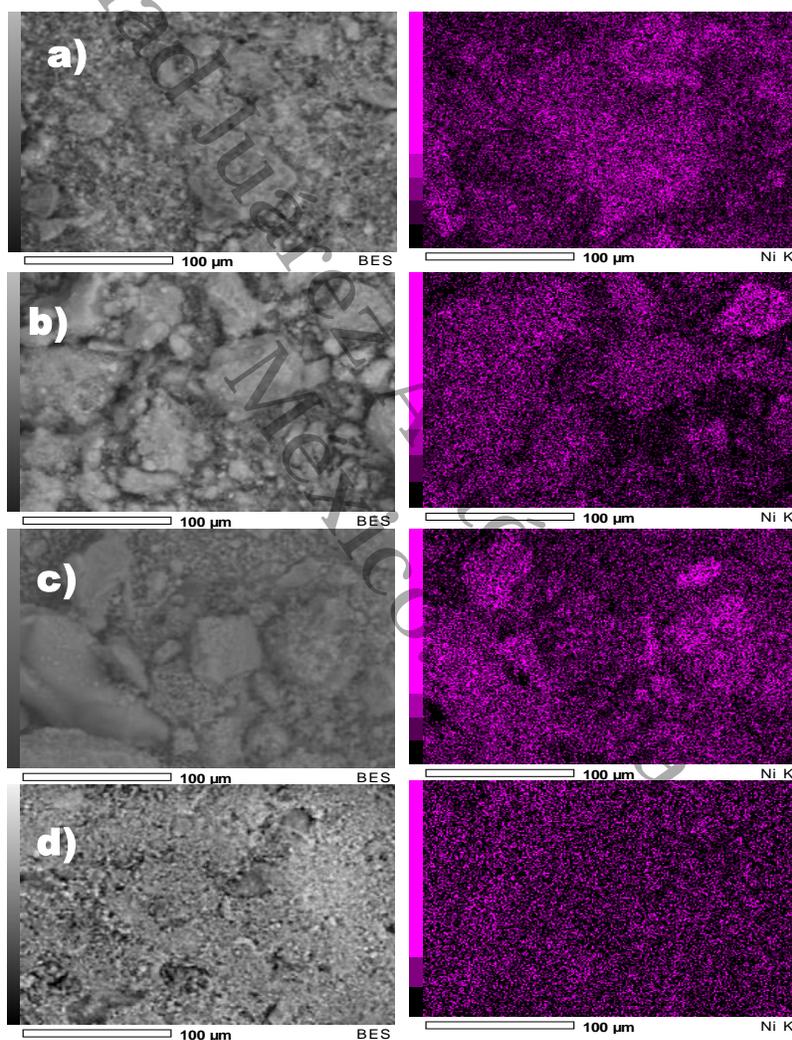
Las micrografías MEB a  $10\mu\text{m}$  de la **Figura 56**, se observan la morfología de los catalizadores monometálicos de níquel  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ}$  sintetizado por el método IVH y calcinado a  $400^\circ\text{C}$ . En todas las micrografías se observan las especies pequeñas de nanopartículas esféricas de Ni sobre el soporte, en estos catalizadores se aprecian pequeñas aglomeraciones posiblemente de la especie oxidada de  $\text{NiO}^{214}$ .



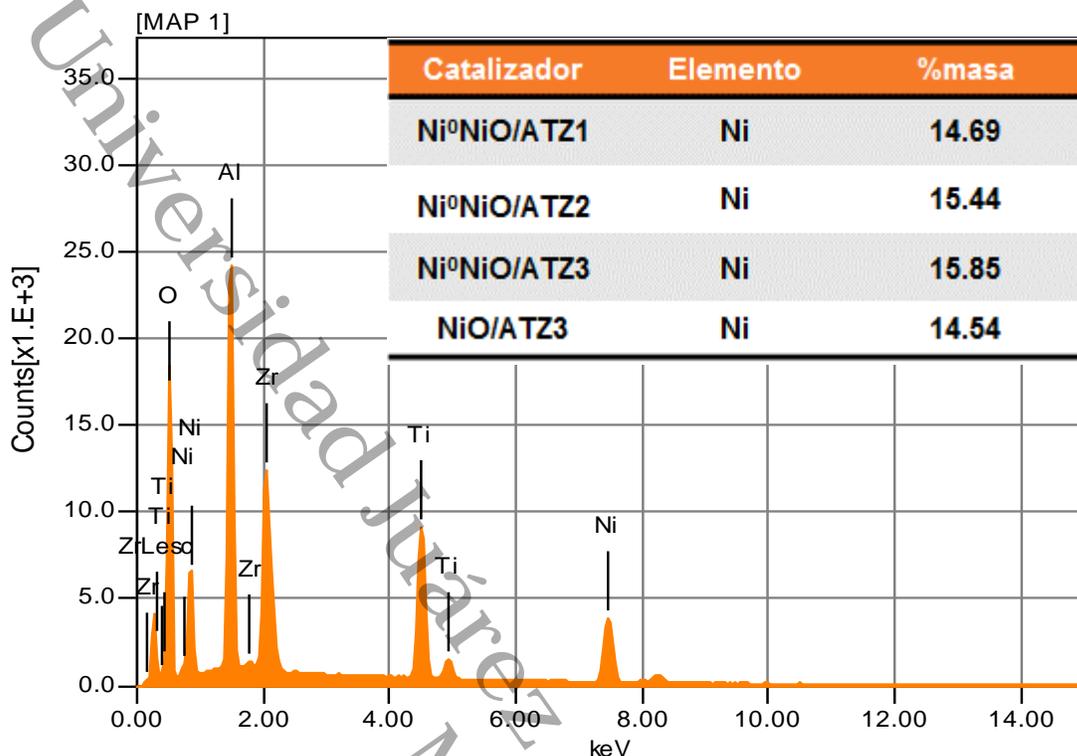
**Figura 56.** Micrografías MEB de los catalizadores monometálicos a)  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ1}$ , b)  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ2}$ , c)  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$ , d)  $\text{NiO}/\text{ATZ3}$ .

La micrografía **Figura 56d)** corresponde al catalizador monometálico  $\text{NiO}/\text{ATZ3}$  que no se redujo, en esta imagen se observan aglomeraciones de  $\text{NiO}^{215,216}$ , esto se debe al tratamiento de calcinación en una atmósfera oxidativa que promueve a la formación de esos cristales de óxido de níquel.

En la **Figura 57** se muestra el análisis cualitativo por el detector EDS, se puede notar en las **Figuras 57a), 57b) y 57c)** la dispersión de Ni en el soporte con interacciones muy cercanas esto se debe al 15% de Ni, generando partículas grandes en muchas regiones del catalizador para las especies NiO, a un mayor porcentaje de metal a impregnar se generan estas especies Ni/NiO<sup>205</sup>. En la micrografía de la figura d) se nota una uniformidad para el catalizador NiO/ATZ3 de estos cristales NiO.



**FIGURA 57.** MEB-EDS Mapeo químico elemental los catalizadores monometálicos a) Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ1, b), Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ2, c) Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3, d) NiO/ATZ3.

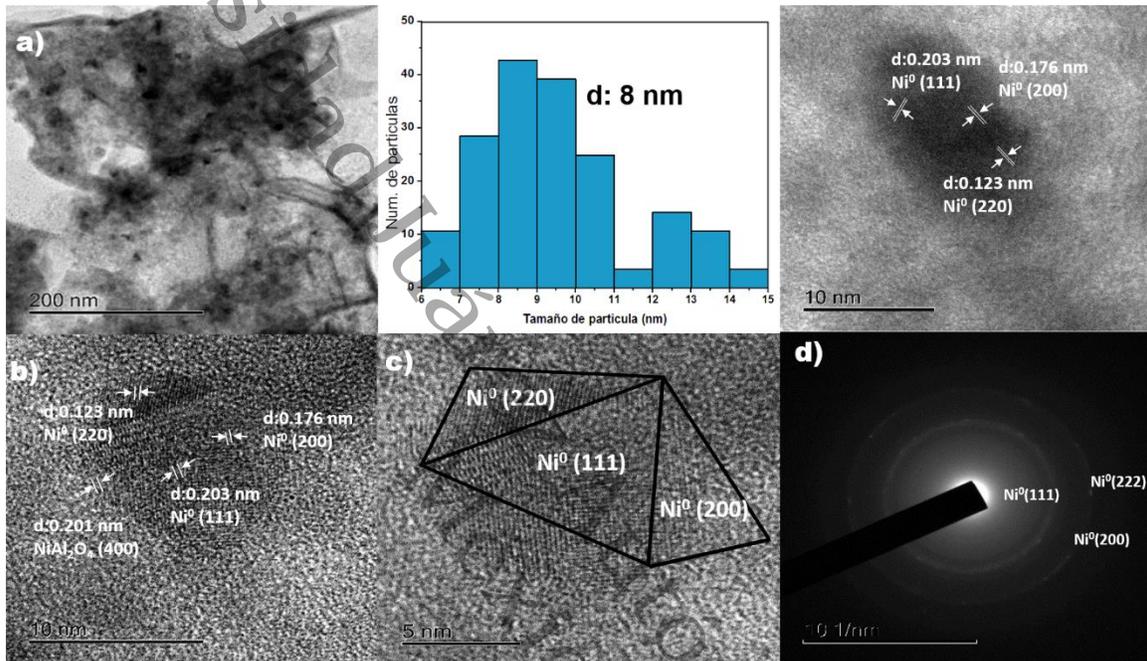


**FIGURA 58.** Espectros EDS de los catalizadores monometálicos sintetizados por el método vía húmeda.

El espectro EDS de la **Figura 58**, se muestran las señales cualitativas generadas de los metales en los materiales sintetizados y en la tabla en la parte superior del espectro EDS se puede corroborar la carga de níquel impregnada en los catalizadores Ni/ATZ por el método IVH.

#### 4.12. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

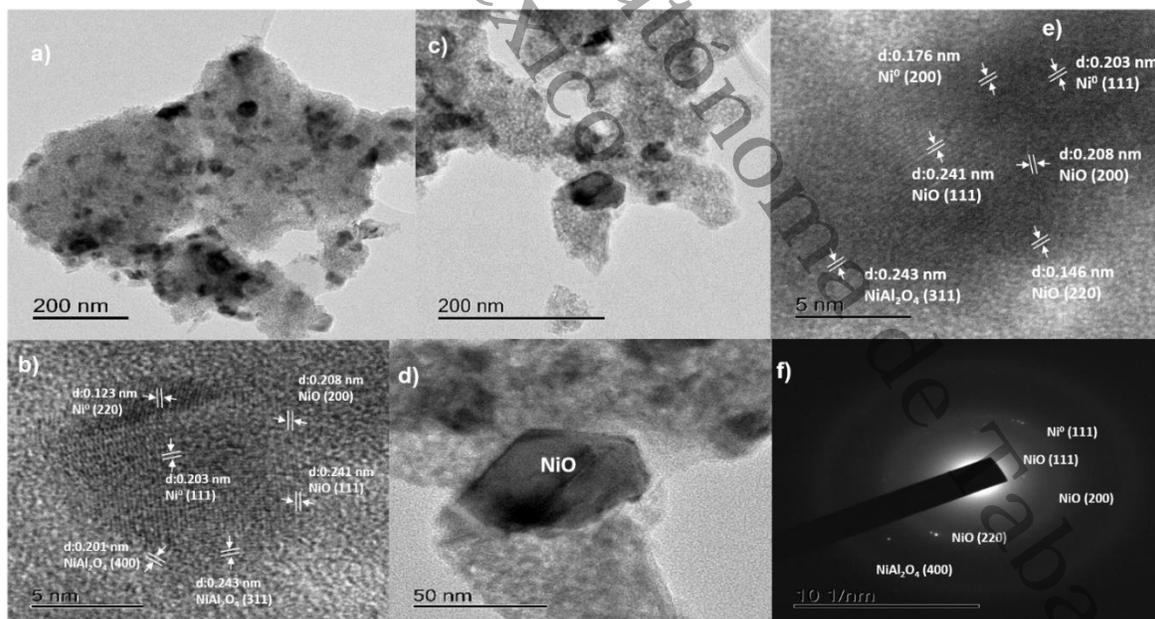
Para obtener información más detallada sobre la dispersión de las especies de Ni<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup>NiO y NiO se realizaron los análisis mediante de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, las mediciones como tamaño de partícula e identificación de distancia interplanar se realizaron con el software GATAN.



**Figura 59.** Imágenes MET del catalizador monometálicos Ni<sup>0</sup>/AZT3 sintetizadas por el método MS calcinado a 400 °C.

Las imágenes MET en campo claro a 200 nm la **Figura 59a)** corresponde al catalizador monometálico sintetizado por el método de suspensión Ni<sup>0</sup>/ATZ3 en donde se pueden observar nanopartículas semiesféricas de Níquel en la superficie externa del catalizador ATZ y el tamaño de estas partículas varió entre 8 y 9 nm como se muestra en el histograma. También se obtuvieron tamaños similares de partícula de esta fase de níquel metálico calculado por la ecuación Scherrer como se observó en DRX que va de 5 a 9 nm. A pesar de la carga de 15% de Níquel se aprecia una uniformidad de estas nanopartículas esto puede deberse al método de síntesis de suspensión el cual evita el aglomeramiento de partículas.

Las imágenes MET de la **Figura 59b)** y **59c)** a 10 y 5 nm mostraron formas piramidales en el catalizador de Níquel, algunos autores lo asocian con varios defectos de una sección transversal (110) para todos los metales con estructuras FCC<sup>163</sup> y fallas de apilamiento con formas tetraédricas. Sin Embargo, las fases encontradas de Ni<sup>0</sup> en estas estructuras piramidales puede deberse a la hidroxilación por nucleación de partículas de níquel para la formación de estos cúmulos (clúster, nanosheet, etc.) con estructura (tetraédrica, pentaédrica, hexaédrica, etc.)<sup>217</sup>. Cao *et al.* (2015) reportó un cambio morfológico del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoestructurado inducido por el níquel que producen estructuras tetraédricas de especies NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. las caras de estos tetraedros corresponde a los planos del Níquel FCC<sup>218</sup>. Así mismo, se encontraron las distancias 0.203 nm , 0.176 nm y 0.123 nm coincidiendo con los planos (111) , (200) y (220) de Ni metálico, estas especies de Ni<sup>0</sup> también fueron encontradas en los difractogramas de rayos X de Ni metálico con estructura FCC<sup>219</sup>.



**Figura 60.** Imágenes MET del catalizador monometálicos Ni<sup>0</sup>NiO/AZT3 sintetizadas por el método IVH calcinado a 400 °C.

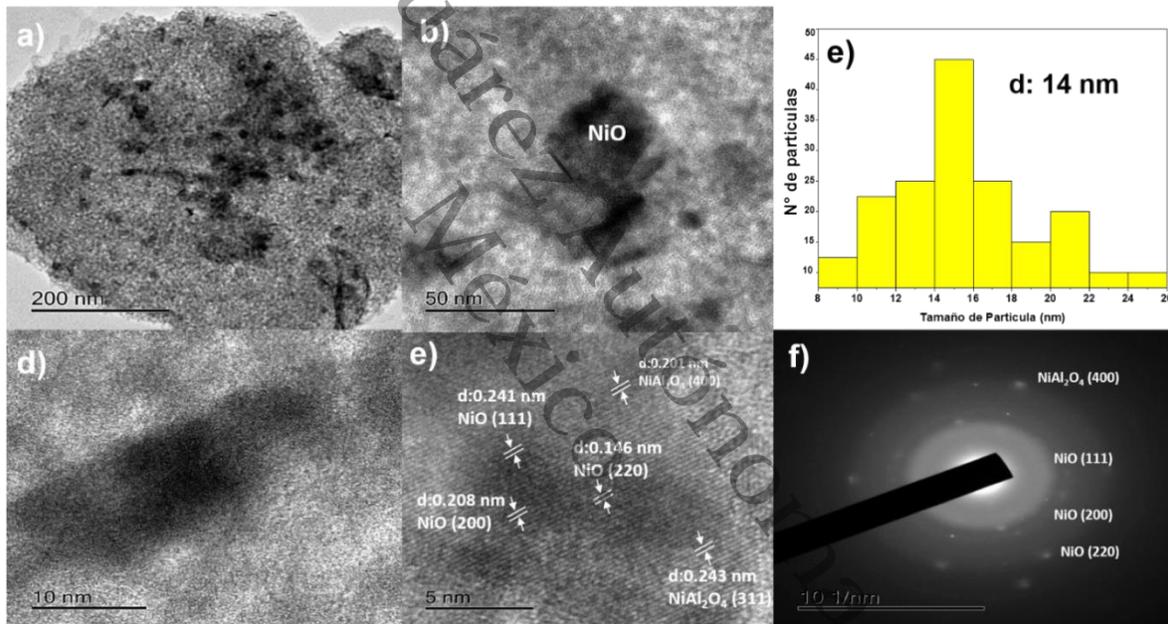


Las imágenes MET de la **Figura 60a)** representan al catalizador monometálico con dos fases de níquel metálica  $\text{Ni}^0$  y oxidada  $\text{NiO}$ , se pueden observar nanopartículas con diferentes formas semiesféricas y hexagonales, en donde los tamaños varían desde 20 nm a 50 nm esto por la carga de níquel impregnada que fue del 15% Ni. El cristal con forma hexagonal como se aprecia en la **Figura 60d)**, representa a la fase oxidada  $\text{NiO}$ , sin embargo, puede deberse a otro compuesto de Níquel que no se observó en los análisis DRX, Raman. El compuesto  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  genera un cristal con estructura hexagonal<sup>220</sup>, este compuesto de  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  no se observaron señales en los difractogramas con la tarjeta de este compuesto JCPDS 14-0117, estas señales de  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  se traslaparían con los planos del  $\text{NiO}$  en este catalizador  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{AZT}$ .

Se puede observar **Figura 60d)** un cristal en la escala de 50 nm con forma hexagonal de la cara (111) fase oxidada de níquel como  $\text{NiO}$ . La formación de partículas en forma hexagonal podría atribuirse al crecimiento obstaculizado en la dirección del algún eje debido a la adsorción del  $\text{NO}_3^-$  resultante a partir de la descomposición del precursor  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durante la calcinación a 400 °C en las caras (111) del  $\text{NiO}$  para formar partículas más grandes<sup>221</sup>.

En estos catalizadores monometálicos con mezclas de fase de níquel  $\text{Ni}^0$  y  $\text{NiO}$  también mostraron formas piramidales (tetraédricas) como se muestra en la imágenes MET **Figura 60b)**, estas formas se ocasionan los defectos transversales de su estructura FCC que generan las fases  $\text{Ni}^0$  y  $\text{NiO}$ , así mismo, estas estructuras piramidales son el resultado de interacciones en las fases de níquel con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formados aluminatos de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) como se mencionó anteriormente. En la **Figura 60e)** se observa un espacio entre dos planos adyacentes, sus distancias corresponden a los planos (111) 0.203 nm, y (200) 0.176 nm del  $\text{Ni}^0$ , así mismo, se encontraron distancias para el  $\text{NiO}$  (111) 0.241 nm, (200) 0.208 nm y (220) 0.146 nm de la fase oxidada del níquel con estructura FCC<sup>222</sup>. Por último se encontró una distancia de la especie  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (311) 0.243 nm la difracciones de todas estas especies se muestran en la **Figura 60f)** todas estas difracciones también se encontraron en los DRX para este catalizador.

Para el catalizador monometálico con solo la fase oxidada NiO la podemos observar en la **Figura 61** están las imágenes MET de campo claro se aprecian nanopartículas semiesféricas de NiO con tamaño promedio 14 nm, sin embargo, en la **Figura 61b)** se observa un cristal hexagonal de esta fase oxidada de níquel con un tamaño entre 18 a 20 nm, este tamaño de cristal se relaciona con el tamaño de partícula presentada en DRX 19.6 nm para este catalizador. Esta fase NiO también se muestran estos defectos de apilamiento con formas tetraédricas como se muestra en la **Figura 61d).**



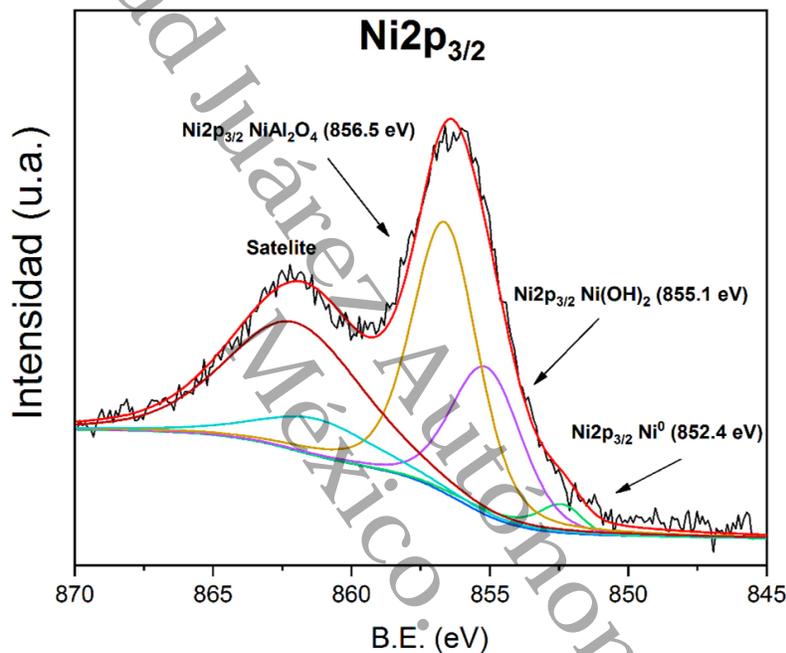
**Figura 61.** Imágenes MET del catalizador monometálicos Ni<sup>0</sup>NiO/AZT3 sintetizadas por el método IVH calcinado a 400 °C.

Se determinaron las distancias entre dos planos adyacentes, encontrando los planos (111) 0.241 nm, (200) 0.208 nm y 0.146 nm (220) que corresponde a la fase oxidada NiO fase cúbica centrada en las caras (FCC). Así mismo, las distancias de los planos (311) 0.243 nm y (400) 0.201 nm de la interacción del níquel con la alúmina formando NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> todos estas difracciones y planos se pueden observar en las **Figuras 61e) y 61f).**



#### 4.13. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de Alta Resolución

La composición elemental de la superficie y el estado químico de los catalizadores monometálicos se investigó mediante Espectroscopía de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). El espectro XPS al nivel de núcleo de  $Ni2p_{3/2}$  de la **Figura 62** corresponde al catalizador monometálico  $Ni^0/AZT3$  de Ni sintetizado por el método de suspensión calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . El espectro  $Ni\ 2p_{3/2}$  exhibe un pico principal a  $851\text{--}858\text{ eV}$  y un pico satélite a una unión de más alta energía (BE) de  $860\text{--}869\text{ eV}$ .



**Figura 62.** Espectros XPS nivel del núcleo de  $Ni2p_{3/2}$  en catalizadores  $Ni^0/AZT3$ .

Estos espectros indicaron que el Ni apareció en varios estados de oxidación a partir de la deconvolución del pico principal de  $Ni\ 2p_{3/2}$  que generó tres picos  $852.4$ ,  $855.1$ ,  $856.5\text{ eV}$  para  $Ni^0$ ,  $Ni^{2+}$  respectivamente<sup>223</sup>. Para el níquel en estado metálico  $Ni^0$  se aprecia un pico pequeño a  $852.4\text{ eV}$ <sup>224</sup>. Para el estado de oxidación  $Ni^{2+}$  se encontraron señales con los compuestos  $855.1\text{ eV}\ Ni(OH)_2$  con un pico de satélite  $861.2\text{ eV}$  que puede atribuirse a los grupos hidroxilo en la superficie del Níquel<sup>225</sup>, esto se debe que el Ni es un metal altamente activo y posee la capacidad de reaccionar directamente con el oxígeno atmosférico para forma óxido de níquel o hidróxido de níquel<sup>226</sup>.



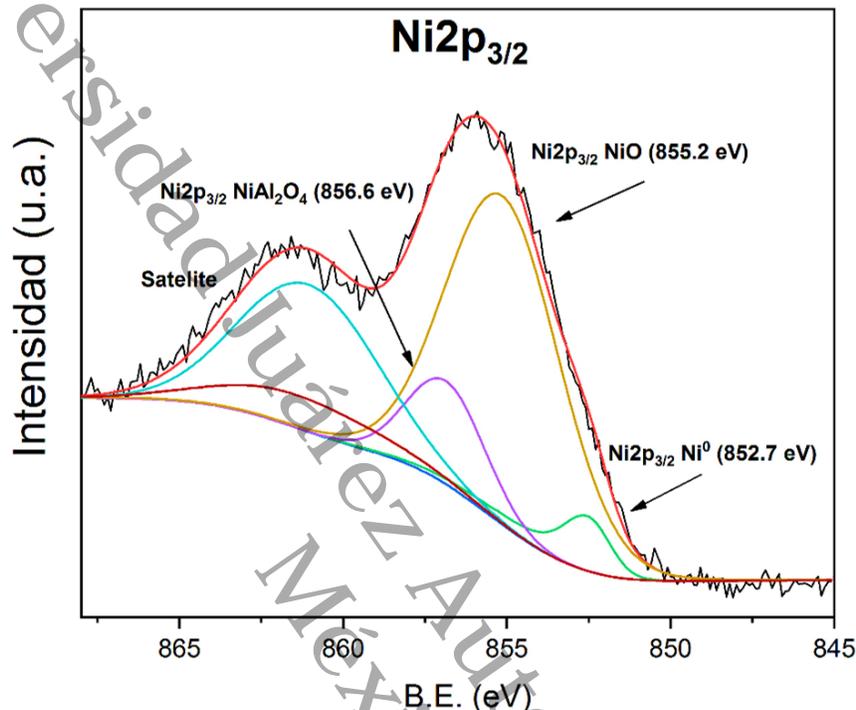
En todos estos espectros XPS, se encontraron y se confirmaron señales correspondientes al aluminato de níquel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  en 856.5 eV con un pico de satélite 862 eV, este compuesto se formó a partir de que las especies  $\text{Ni}^{2+}$  pueden coordinarse en sitios octaédricos y tetraédricos con la alúmina  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que representan a estructuras de espinela  $\text{NiAl}_x\text{O}_y$ <sup>227</sup>. Esto corrobora las señales de espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  encontradas en DRX, así mismo, en las imágenes MET se observaron estos aluminatos de níquel con formas tetraédricas que corresponden a una fuerte interacción entre el níquel y la alúmina.

**Tabla 17.** Identificación de picos y composición porcentual de fases del catalizador monometálico  $\text{Ni}^0/\text{ATZ}$  obtenidas mediante XPS

$\text{Ni}^0$ metálico	Pico principal		Pico satélite		Porcentaje de la fase (%)
	Eb	FWHM	Eb	FWHM	
$\text{Ni}^0$	852.4	1.8	-	-	6.3
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	855.1	3	861.2	5	33.3
$\text{NiAl}_2\text{O}_4$	856.5	2.8	862	5.8	60.4

En la **Tabla 17** se muestran la composición porcentual de las especies de níquel, se ve una pequeña proporción de  $\text{Ni}^0$  metálico de 6.3% en la superficie aunque se impregno 15% de níquel y se mantuvo en una atmósfera reductora de hidrógeno a 400 °C, esta disminución de la especie  $\text{Ni}^0$  se debe a la fuerte interacción  $\text{Ni}^{2+}$  con alúmina formando  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  limitando la formación de níquel metálico<sup>228</sup>. Se visualizó que el compuesto con mayor porcentaje que se formó fue 60.4% del aluminato de níquel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y 33.3% de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Los espectros XPS de la **Figura 63** representan al catalizador  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{AZT3}$  monometálico sintetizado por el método de vía húmeda, en donde efectivamente se encontraron las especies de níquel en su forma metálica ( $\text{Ni}^0$ ) y oxidada ( $\text{NiO}$ ).



**Figura 63.** Espectros XPS nivel del núcleo de  $\text{Ni}2p_{3/2}$  en catalizadores  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$ .

Para el níquel en estado metálico del  $\text{Ni}^0$  también se aprecia un pico pequeño a 852.7 eV y para los estado de oxidación  $\text{Ni}^{2+}$  se encontraron señales con los compuestos  $\text{NiO}$  a 855.2 eV con pico de satélite 861.2 eV, así mismo, señales de aluminatos de níquel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  856.5 eV con pico de satélite 862 eV. Los resultados de estos espectros XPS confirman estas fases  $\text{Ni}^0/\text{NiO}$  que también se analizaron en los DRX, Uv/Vis, Raman, TPR- $\text{H}_2$ , TPD- $\text{H}_2$ .

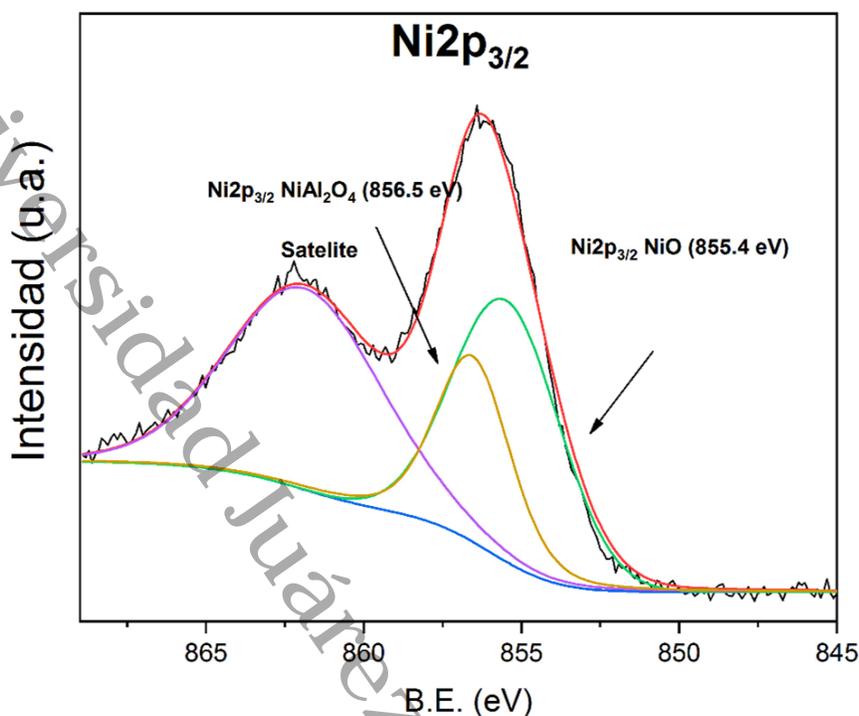


En la **Tabla 18** se observan los porcentajes de especies en el catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 tiene un 9.2% de níquel metálico esto se correlaciona con el 7.55 % de dispersión metálica de níquel obtenidos en TPD-H<sub>2</sub>, ya que, existe una cantidad limitada de sitios metálicos en la superficie del catalizador. Se puede notar un porcentaje alto de 75.1 % de Ni<sup>2+</sup> de la especie de NiO.se correlaciona la cantidad elevada de puros sitios Lewis en los analizados en FT-IR Py<sub>ad</sub>

**Tabla 18.** Identificación de picos y composición porcentual de fases del catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>/ATZ obtenidas mediante XPS.

Ni <sup>0</sup> /NiO	Pico principal		Pico satélite		Porcentaje de la fase (%)
	Eb	FWHM	Eb	FWHM	
Ni <sup>0</sup>	852.7	1.8	-	-	9.2
NiO	855.2	4.1	861.2	5	75.1
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	856.6	2.8	861.4	5.8	15.7

Los XPS de la **Figura 64** del catalizador monometálico NiO/ATZ3 la especie NiO mostró una señal a 855,4 eV con un pico satélite en 861.2 eV, así mismo, se observó el aluminato de níquel NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con un pico característico en 856.5 eV y un pico satélite en 861.4 eV, como se mencionó los Ni<sup>2+</sup> interactúan con el níquel formando este compuesto<sup>229</sup>, este catalizador género especies oxidadas de níquel, esto se debe porque este catalizador monometálico se mantuvo solo atmosfera de oxígeno a 400 °C.



**Figura 64.** Espectros XPS nivel del núcleo de Ni2p<sub>3/2</sub> en catalizadores NiO/ATZ3.

En la **Tabla 19** se puede ver que la fase oxidada NiO se encuentra en mayor proporción 63.7% mientras que algunos Ni<sup>2+</sup> infraccionaron con la alúmina para formar el aluminato de níquel en 36.3%.

**Tabla 19.** Identificación de picos y composición porcentual de fases del catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>/ATZ obtenidas mediante XPS.

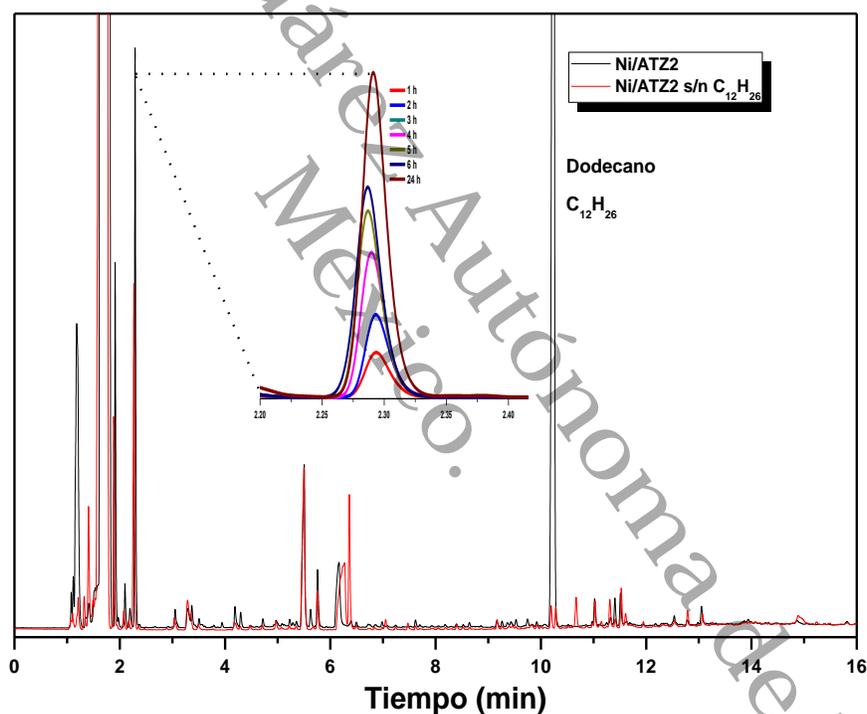
NiO	Pico principal		Pico satélite		Porcentaje de la fase (%)
	Eb	FWHM	Eb	FWHM	
Ni <sup>0</sup>	-	-	-	-	-
NiO	855.4	4.1	861.2	5	63.7
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	856.5	2.8	861.4	5.8	36.3

Estos catalizadores monometálicos con especies (Ni<sup>0</sup>, NiO) encontradas en varios análisis descritos (DRX, XPS, Uv-Vis de DRS, etc.) generan sitios activos metálicos y sitios ácido-base disponibles en la superficie del catalizador que serán de mucha importancia para explicar las reacciones aplicadas para la obtención de los biocombustibles de segunda generación (2,5-DMF y gVL).



#### 4.14. Efecto del agente de sacrificio en producción 2,5-DMF con catalizadores monometálicos Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Para la producción de 2,5-DMF se utilizaron agentes de sacrificio como ácido fórmico e isopropanol. Así mismo, se utilizó un estándar interno Dodecano (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>) el cual tiene como función tener mediciones precisas y en algunos casos optimizar la reacción, monitoreado el balance de masa durante la reacción, así se evita la evaporación del 2,5-DMF <sup>230</sup>. En la **Figura 65** se muestra los Cromatogramas y el estándar interno, así mismo el incremento de 2,5-DMF a sus diferentes tiempos en donde se localiza el tiempo de retención 2.30 min, estos análisis tienen un tiempo de 16 min.

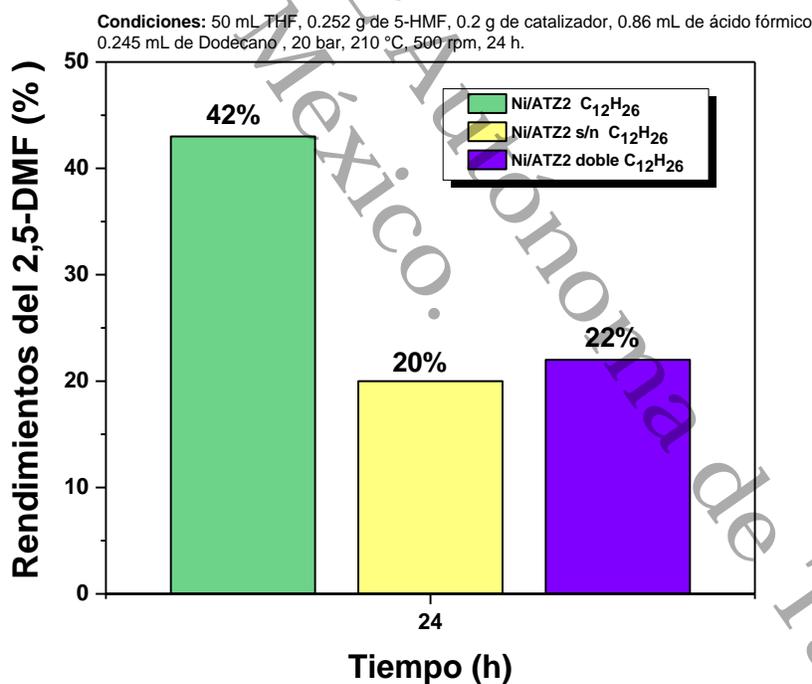


**Figura 65.** Cromatogramas de la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF con Dodecano como estándar interno.



En la **Figura 66** se observa el efecto de utilizar este estándar interno, cuando se probó el catalizador Ni/ATZ2, sin el estándar interno se generó un 20% de rendimiento del 2,5-DMF esto se debe a la pérdida de materia que se genera a partir de las condiciones críticas de reacción como la temperatura, presión.

Al adicionar en la reacción el Dodecano se puede apreciar el efecto de utilizar este estándar interno, se obtiene un 46% de rendimiento 2,5-DMF, esta reportado que la cantidad de 0.245 mL de Dodecano permite buenos rendimientos en la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF<sup>231</sup>. Cuando este estándar interno se duplica el rendimiento disminuye hasta un 24% inhibiendo la reacción para la producción del 2,5-DMF. Este efecto de variación en la concentración del estándar interno ayudó a realizar las reacciones con los agentes de sacrificio para los catalizadores monometálicos de níquel.



**Figura 66.** Rendimientos del 2,5-DMF a partir del 5-HMF del catalizador Ni/ATZ2 sintetizados por el método de impregnación vía húmeda.



Para la producción de biocombustibles a partir de la biomasa se utiliza hidrógeno gaseoso  $H_2$ , sin embargo, se puede reducir el consumo de hidrógeno durante la hidrogenación de las moléculas de la plataforma como 5-HMF. Con presión de  $H_2$  existe una baja selectividad para el 2,5-DMF y ocasiona la reducción adicional del anillo de furano produciendo 2,5-Dimetiltetrahidrofurano DMTHF estos son los problemas principales en la hidrogenación selectiva de 5-HMF en 2,5-DMF. Por lo tanto, existen alternativas estos problemas como sistemas catalíticos apropiadas con donantes de hidrógeno.

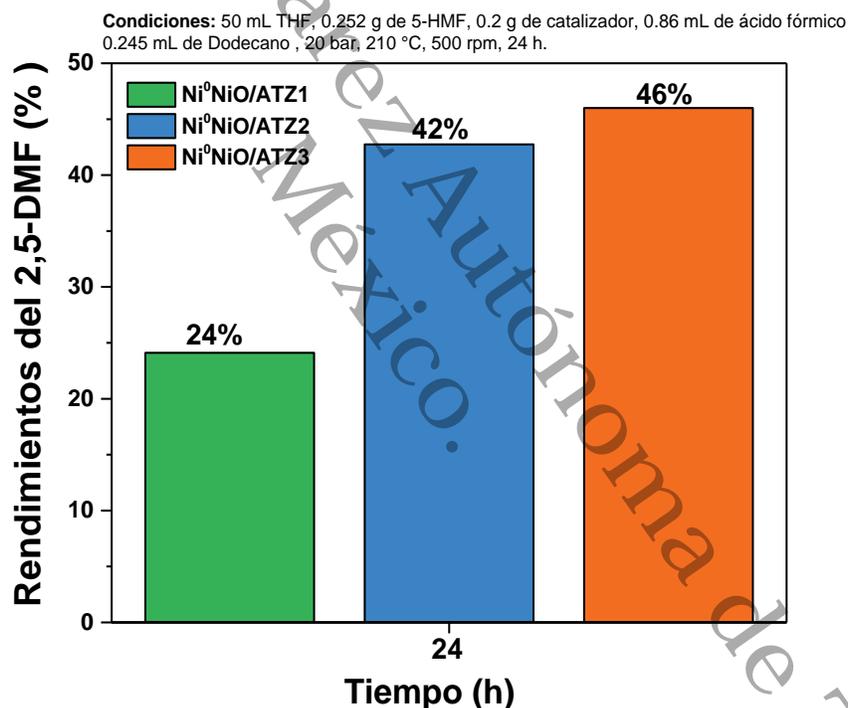
La transferencia de hidrógeno de moléculas donadoras de hidrógeno como ácidos y alcoholes tales como etanol, 2-propanol y ácido fórmico (AF)<sup>54</sup>. El ácido fórmico ha llamado mucho la atención en la química verde, debido a que este ácido se puede obtener es un subproducto formado durante la rehidratación de la molécula de plataforma 5-HMF proveniente de la biomasa lignocelulósica. Este ácido fórmico (AF), como donador de hidrógeno renovable ha atraído una gran atención por las reacciones de hidrogenación por transferencia catalítica (CTH), a continuación se comparan los agentes de sacrificio (ácido fórmico e isopropanol) que se usaron para obtener Biocombustible 2,5-DMF.

El uso del ácido fórmico como una fuente alternativa de hidrógeno, es posible porque el ácido fórmico puede descomponerse en dos vías, una, es la descomposición a partir de la deshidrogenación para formar  $H_2$  y  $CO_2$  y la otra es una deshidratación para formar  $H_2O$  y  $CO$ . Por lo tanto, para lograr una deshidrogenación selectiva y eficiente, es necesario un sistema catalítico heterogéneo para llevar a cabo la conversión de 5-HMF a 2,5-DMF<sup>232</sup>. Está reportado por Yang *et al.* (2017) que la estequiometría del ácido fórmico es muy importante porque se necesitan 3 mmol de  $H_2$  para la conversión de 1 mmol de 5-HMF a 2,5-DMF, lo que indica que se necesitan 3 mmol de ácido fórmico (AF). Este investigador utilizó estos 3 mmol para los rendimientos de 2,5-DMF, sin embargo, fueron menores al 10%, por eso la relación fue aumentada (1:10) con respecto al 5-HMF y el AF obteniendo mejores resultados con 20 mmol como las investigaciones en la producción de este Biocombustible<sup>55</sup>.





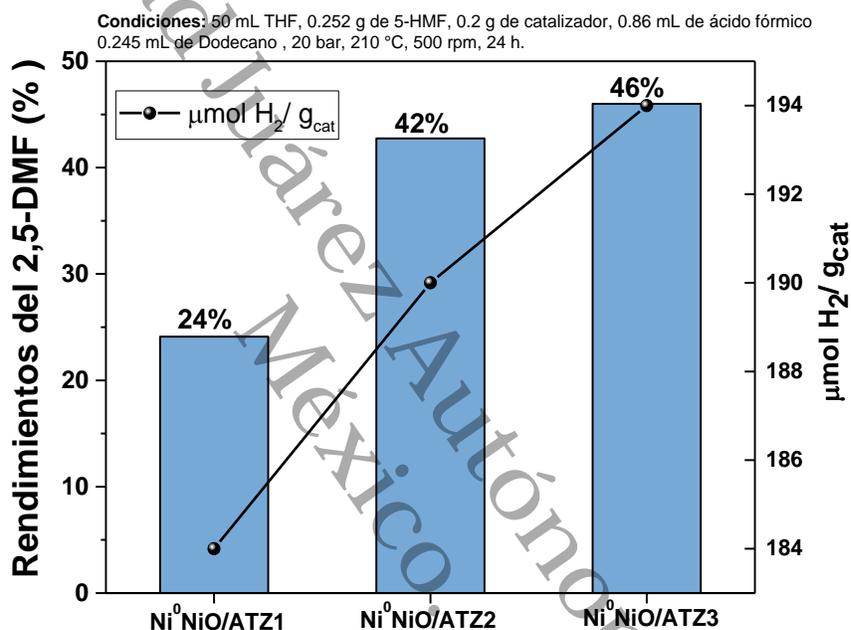
Esta relación de AF obtuvo rendimientos considerables, en la **Figura 67** está la producción de 2,5-DMF a partir del ácido fórmico como el donador de hidrógeno, utilizando un catalizador monometálico con mezclas de fases Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ. Se puede observar que el catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ1 obtuvo un rendimiento del 24%, el catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ2 42% y el Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 46% 2,5-DMF y una conversión de 99% 5-HMF. En estos catalizadores se observa un efecto a partir del tamaño de partícula, considerando que el catalizador que da menos rendimientos tiene un tamaño de partícula de 14.2 nm en DRX, mientras que los rendimientos casi cercanos de los otros catalizadores tienen 17.7 y 18 nm estos tamaños de partícula son necesarias para la producción de este biocombustible.



**Figura 67.** Rendimientos del 2,5-DMF a partir del 5-HMF de los catalizadores Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ sintetizados por el método de impregnación vía húmeda.



En la **Figura 68** se observa una gráfica con respecto al rendimiento y la cantidad de desorción de hidrógeno, se pueden observar las cantidades son cercanas 190 y 194  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2$  para los catalizadores con rendimientos cercanos ya que existe una relación entre el consumo de hidrógeno Metal/Hidrógeno, aquí podemos relacionar la cantidad de sitios metálicos disponibles en la superficie de estos catalizadores monometálicos son cercanos lo cual son necesarios para la hidrogenación del 5-HMF a 2,5-DMF.



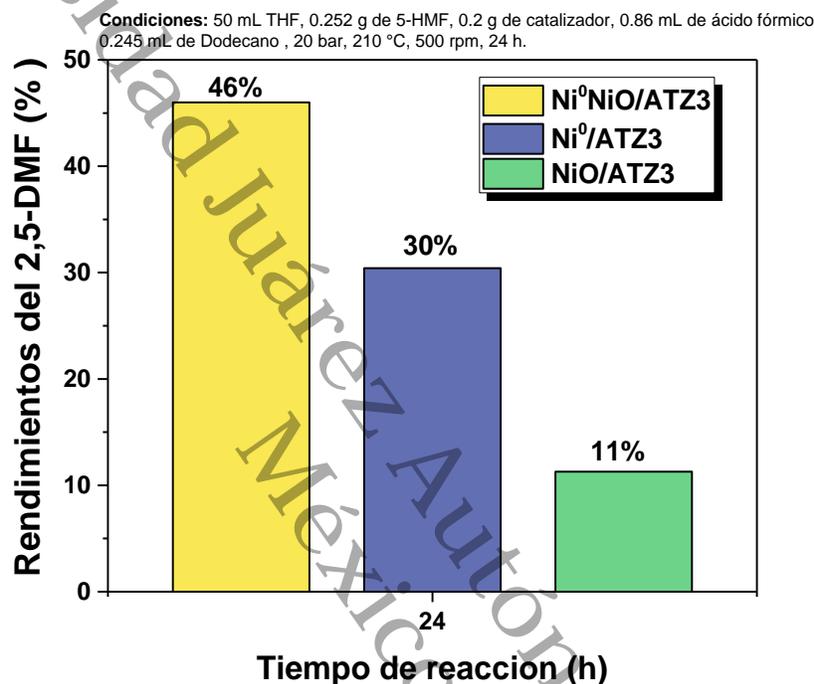
**Figura 68.** Relación entre  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2$  con los rendimientos de 2,5-DMF de los catalizadores monometálicos  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ}$  sintetizados por el método vía húmeda.

En general estos catalizadores  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ2}$  y  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$  tienen estas especies de níquel que también son de suma importancia en la generación de sitios activos esto se comprueba en FT-IR  $\text{Py}_{\text{ad}}$ , TPD- $\text{H}_2$  y TPD- $\text{CO}_2$ , más adelante se explica la importancia que tienen estos sitios (metálicos, ácidos, básicos) en las reacciones de hidrogenación y desoxigenación.



#### 4.15. Efecto de las especies de Níquel de los catalizadores monometálicos Ni/ATZ3 en la producción de 2,5-DMF a partir 5-HMF

Los catalizadores monometálicos Ni/ATZ3 con el 15% Níquel sintetizados por dos métodos (IVH, MS), los resultados mediante las técnicas de caracterización, se encontraron varias especies de Níquel Ni<sup>0</sup>/ATZ3, Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 y NiO/ATZ3.



**Figura 69.** Rendimientos del 2,5-DMF a partir del 5-HMF con diferentes especies de níquel en catalizadores monometálicos Ni/ATZ.

En la **Figura 69**, se puede apreciar el efecto de estas especies de níquel, analizando la gráfica se puede notar que el catalizador con las mezclas de especies Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 genera el un mayor rendimiento de 46% del 2,5-DMF y una conversión de 99% 5-HMF que las otras especies. Los resultados de XPS para este catalizador es que contiene más especies metálicas 9.2% y un 75% de NiO, esto ayuda a que exista un sinergia entre los sitios ácidos y sitios metálicos presentes en estas mezclas de especies Ni<sup>0</sup>NiO que son de suma importancia, ya que, estas sinergia de sitios ha demostrado excelentes rendimientos y selectividad en las reacciones de esterificaciones e hidrogenación para la obtención de este biocombustible <sup>233</sup>.



Para los catalizadores con solo la fase Ni<sup>0</sup>/ATZ3 obtuvo un rendimiento de 30% de 2,5-DMF, la información analizada de los XPS en este catalizador monometálico exhibe la cantidad de sitios metálicos de 6.3% que limita la hidrogenación del 5-HMF, así mismo, a parecen otros compuestos como Ni(OH)<sub>2</sub> en este catalizador que limita la formación de esterificación del ácido fórmico por los sitios básicos disponible, todas estas rutas involucras en la produciendo el 2,5-DMF se encuentran en el **Esquema 10**.

El catalizador con la especie oxidada NiO/ATZ3 generó un rendimiento bajo de 11% del 2,5-DMF, las interacciones observadas en los XPS (NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) de estas especies oxidadas existe Ni<sup>2+</sup> que representan sitios Lewis disponibles en la superficie del catalizador y en FT-IR Pyad tiene la cantidad de sitios Lewis de 146 μmolpy/g<sub>cat</sub>, por lo tanto solo se generarían formiatos que son el resultado de la esterificación del HCOOH con el 5-HMF. Sin embargo, existen investigaciones publicadas que la fase oxidada de níquel (NiO) no generan nada de rendimientos de 2,5-DMF, ya que, solo forma rendimientos altos del compuesto 2,5-Bishidroximetilfurano (BHMF) y Alcohol 5-metil furfurílico (MFA)<sup>49</sup>. Este rendimiento bajo de 2,5-DMF puede deberse a que algunas especies se estén reduciendo, pero se debe tomar en cuenta que la contribución de especies Ni<sup>0</sup>NiO y sitios metálicos-ácidos son necesarios para obtener rendimientos y selectividades elevados de este biocombustible de segunda generación.



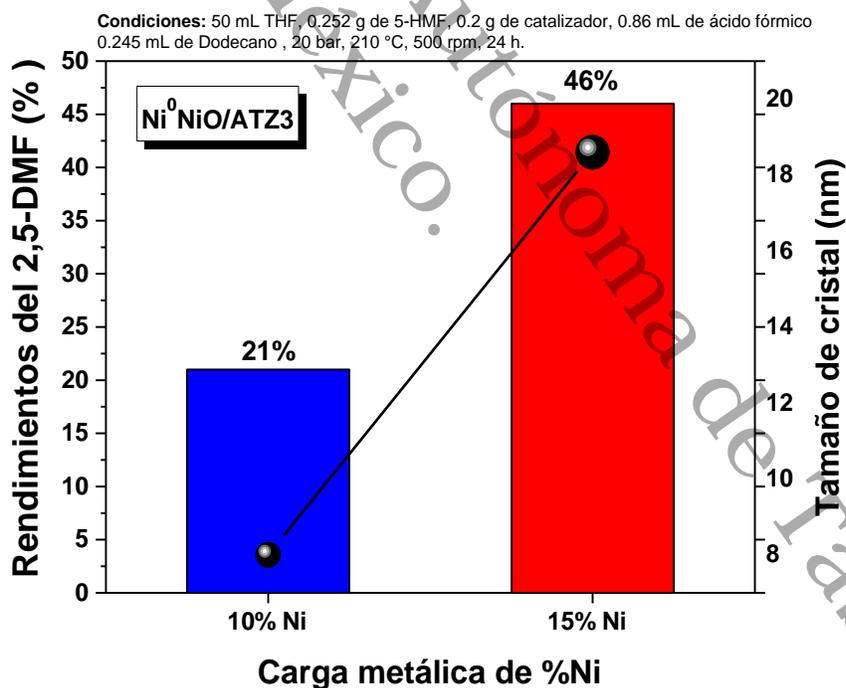
#### 4.16. Efecto de la carga del metal y el tamaño de partícula del catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 en la producción de 2,5-DMF a partir 5-HMF

Como se mencionó anteriormente las fases de Níquel del catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 promueven las reacciones de desoxigenación y la hidrogenación en presencia del agente de sacrificio (HCOOH). Se puede elevar la proporción de estas especies cambiando la carga de metal del catalizador para obtener rendimientos elevados de 2,5-DMF. En muchos reportes utilizan cargas entre 5 a 50% de impregnación de níquel, estos incrementos de carga generan más rendimientos de este biocombustible, esto se debe que a mayor contenido de Ni proporcionan más sitios metálicos más activos. Sin embargo, un aumento adicional del contenido de Ni en los catalizadores resultó en una sobre hidrogenación de 2,5-DMF<sup>234</sup>. Estos catalizadores monometálicos se impregnó 10 y 15% de níquel en el soporte ATZ3 por el método vía húmeda para ver ese efecto de carga del metal en la producción de 2,5-DMF, por lo tanto, al aumentar la carga de metal también aumenta el tamaño de partícula obteniendo resultados significativos, de acuerdo a la ecuación de Scherrer se calculó que el 15%Ni tiene 18.6 nm y el 10%Ni tiene un tamaño de partícula de 8 nm.

Una particularidad que se destacó en los rendimientos para la producción 2,5-DMF es la sensibilidad del tamaño de nanopartículas de níquel en el catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 en la producción del 2,5-DMF. En la **Figura 70** se puede apreciar este efecto, el tamaño de partícula con respecto a la carga de Níquel obteniendo 46% de rendimiento de 2,5-DMF con un tamaño de partícula de 19.6 nm, mientras que entre menor tamaño de partícula de 8 nm se genera 21% de rendimiento 2,5-DMF y una conversión de 99% 5-HMF. Una explicación más detallada sobre el efecto de los tamaños de partículas se debe al tipo de metal impregnado, se ha reportado que a cargas menores de los metales nobles (Ru, Pt, etc.) generan tamaños pequeños (<8nm) de partículas con una alta dispersión generando una alta actividad de hidrogenación del 5-HMF a 2,5-DMF, por lo tanto, estos pequeños tamaños de partícula generan una buena selectividad del 2,5-DMF. Sin embargo, para el metal no noble como el níquel se genera tamaños de partículas grandes debido a la interacción con el soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Estas partículas grandes



puede cambiar el modo de adsorción del reactivo facilitando la hidrogenación del anillo de furano. Ya que, es preferible que las partículas grandes de Ni adsorban el 5-HMF a través de modo, que facilite que el anillo furánico se acerque a la superficie del metal y promueva una hidrogenación poco selectiva al 2,5-DMF pero más selectiva a DMTHF<sup>235</sup>. Así mismo, el tamaño de partículas grandes proporciona una acidez muy elevada, esto se puede comprobar con la acidez generada por el catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 que tiene el tamaño de partícula más grande y con una cantidad de acidez como se muestra en la **Figura 71**. Chen *et al.* (2016) demostró este efecto de carga de impregnación de Níquel entre 5 a 30% es el porcentaje adecuado para tener rendimientos elevados >90% de 2,5-DMF, sin embargo, aumentando cargas mayores a 40% de níquel en los catalizadores disminuyen los rendimientos y selectividad del 2,5-DMF<sup>234</sup>. En el siguiente apartado se explica detalladamente que el aumento de carga también genera sitios activos disponibles que promueven o afectan la reacción.



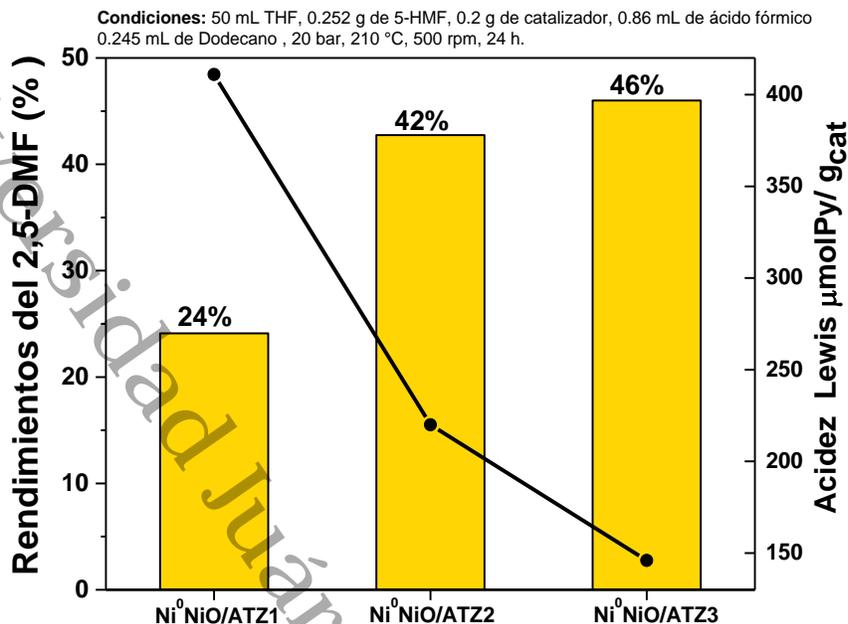
**Figura 70.** Rendimientos del 2,5-DMF con de diferentes cargas de catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 sintetizados por el método de suspensión.



#### 4.17. Efecto sitios metálico, ácidos y básicos del catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 en la producción de 2,5-DMF a partir 5-HMF

Los sitios metálicos, ácidos y básicos presentes en la superficie de los catalizadores sólidos pueden ser muy selectivos en reacciones para obtención de biocombustibles como 2,5-DMF. Las caracterizaciones DRX y XPS de los catalizadores monometálicos determinaron diferentes especies de níquel e interacciones del níquel con el soporte, sin embargo, estas especies generan sitios activos que son muy importantes para explicar lo que sucede con la reacción química. Los sitios ácidos (Ni<sup>2+</sup>) promueven las reacciones de desoxigenación, por lo tanto, el Ni<sup>0</sup> actúa como un sitio metálico para promover la hidrogenación, mientras que los sitios Brönsted donan protones a los compuestos formando carbocationes que son promotores para la absorción de moléculas y puede generar coque desactivando el catalizador.

Las mezclas de catalizadores Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ tiene sitios metálicos Ni<sup>0</sup> y especies Ni<sup>2+</sup> en NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> brindando sitios ácidos de Lewis. Estos sitios activos metálicos de Ni<sup>0</sup> facilitan la hidrogenación del grupo aldehído del 5-HMF a 2,5-Bishidroximetilfurano (BHMF) como se muestra en el **Esquema 10**. Los TPD-H<sub>2</sub> para estos catalizadores Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ revelaron mucha información de la cantidad de sitios metálicos presentes, estos catalizadores contienen Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ1:184 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub> > Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ2:190 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub> > Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3:194 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>, resaltando este último tiene una mayor desorción de H<sub>2</sub> con los sitios metálicos activos de Ni<sup>0</sup> generando con una dispersión metálica 7.55%, lo que significa que este catalizador tiene más sitios metálicos que generan la hidrogenación del 5-HMF reduciendo el mejor rendimiento de 46% de 2,5-DMF como se muestra en la **Figura 71**. Esta cantidad de sitios activos puede aumentar con la carga del metal impregnado como se mencionó en el punto anterior 4.15.



**Figura 71.** Rendimiento del 2,5-DMF en función con la acidez Lewis en catalizadores Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ sintetizados por el método de vía húmeda

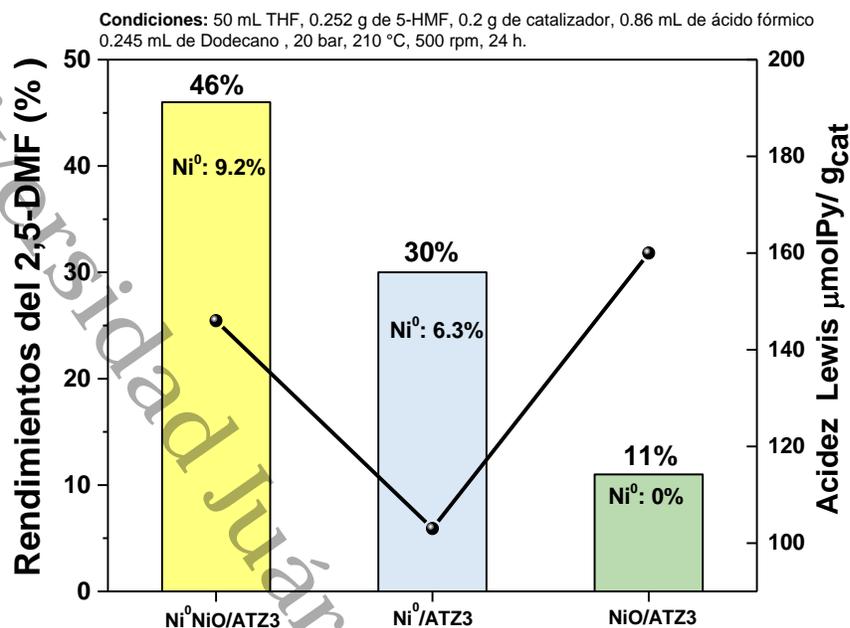
Se comparó la cantidad de sitios ácidos de Lewis de los catalizadores Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ, Ni<sup>2+</sup>, estas especies Ni<sup>2+</sup> fueron analizados y contabilizados por FT-IR Py<sub>ad</sub>, estos catalizadores monometálicos se generaron puros sitios Lewis, para el Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ1: 411  $\mu\text{mol}_{\text{py}}$ , Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ2: 220  $\mu\text{mol}_{\text{py}}$ , < Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3: 146  $\mu\text{mol}_{\text{py}}$ . En la **Figura 71**, se encuentran los rendimientos en función a estos sitios Lewis, donde el catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 con la menor cantidad de sitios Lewis generó el mayor rendimiento de un 46% de 2,5-DMF, esto se debe que existe una contribución equilibrada de sitios metálicos como sitios ácidos. Sin embargo, para el catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ1 generó el menor rendimiento de 24% de 2,5-DMF, el exceso de sitios Lewis produce muchos compuestos de formiatos resultantes de la esterificación con el agente de sacrificio.





En los análisis de TPD-CO<sub>2</sub> proporcionó los sitios básicos tanto Brönsted y Lewis presentes en el catalizador, estos sitios son muy débiles y se activan a la temperatura de reacción 210 °C. La relación entre  $\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{m}^2:\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2$  es Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ1: (2.13:4.60), Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ2: (1.08:2.20) y Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3: (0.79:2.37), por lo tanto, la relación adecuada la tiene el catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3, ya que contiene una cantidad baja de sitios Lewis y una cantidad considerable básicos, estos sitios mencionados están en equilibrio para limitar las formaciones de formiatos, cabe mencionar, que está reportado que un exceso de sitios básicos Brönsted puede generar coque, sin embargo, las especies formadas de aluminatos de níquel NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tienen una alta resistencia a la formación de coque por eso los catalizadores no se desactivan<sup>236</sup>.

En la **Figura 72** se encuentra la gráfica de la influencia de diferentes catalizadores monometálicos y distintas especies de níquel formadas por los métodos de síntesis (IVH y MS). Las distintas especies de níquel formados en los catalizadores monometálicos Ni<sup>0</sup>/ATZ3, Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 y NiO/ATZ3, estos catalizadores tienen en la superficie sitios metálicos y sitios ácido-base que son responsables de la producción del 2,5-DMF, como se mencionó anteriormente este catalizador monometálicos Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 tiene 9.2% de especies metálicas de níquel y el resto de porcentaje se debe a las interacciones con el soporte generando diferentes especies de Ni<sup>2+</sup>, por lo tanto, el equilibrio que existe entre esta mezclas de fases Ni<sup>0</sup>NiO puede controlar la conversión de 5-HMF en 2,5-DMF.



**Figura 72.** Rendimientos del 2,5-DMF en función con la acidez Lewis en diferentes especies de níquel de los catalizadores monometálicos.

El catalizador sintetizado por el método de suspensión Ni<sup>0</sup>/ATZ3 contiene menos sitios metálicos y una cantidad menor de sitios Lewis, por lo tanto, no existe un buen equilibrio, ya que, se genera muy poca hidrogenación del 5-HMF generado un 30% de rendimiento 2,5-DMF. La hidrogenación está limitada por la cantidad mínima de sitios activos metálicos.

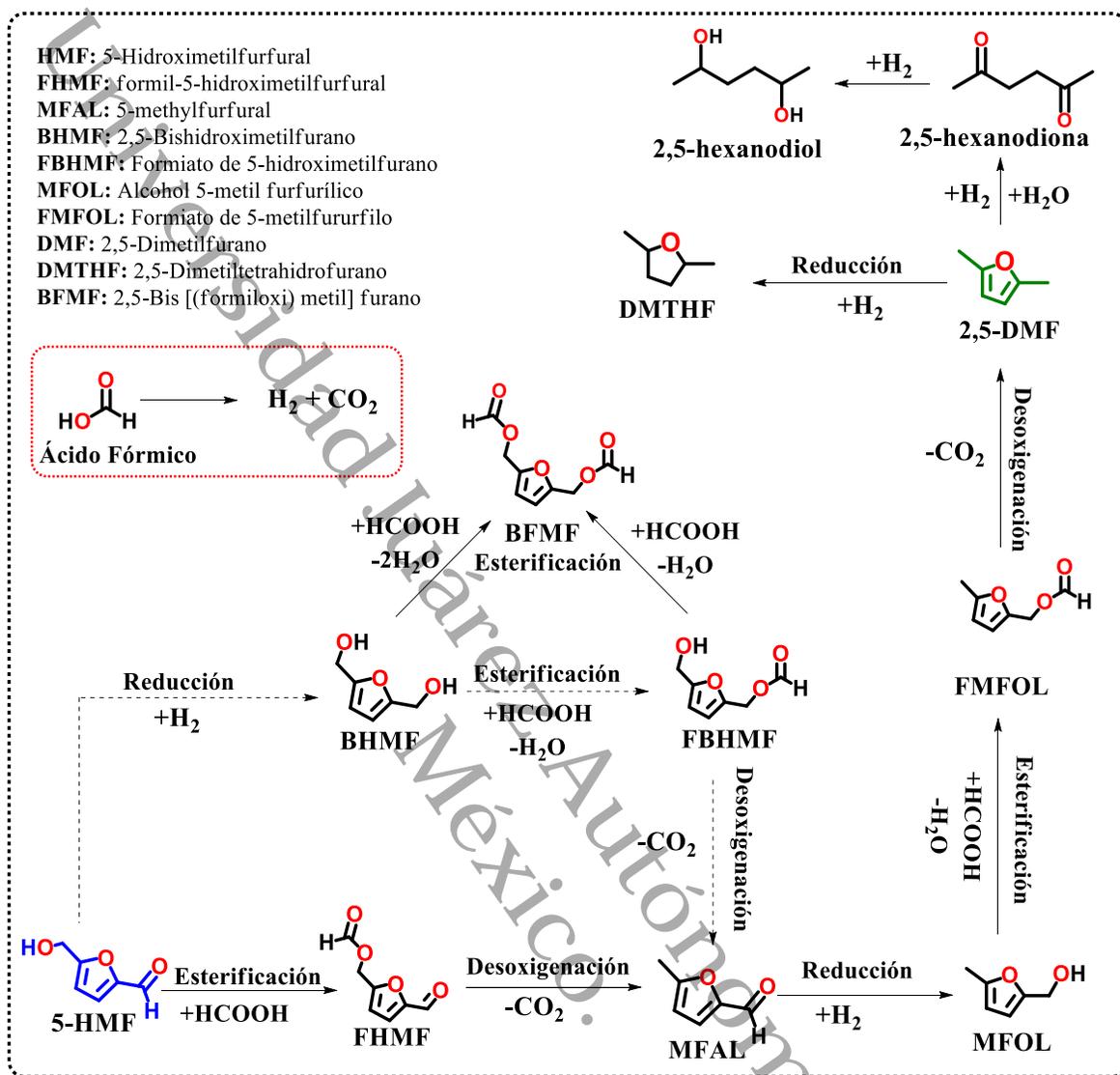
Para el catalizador NiO/ATZ3 no contiene sitios metálicos debido al proceso de calcinación en atmosfera oxidativa, sin embargo, contiene solo sitios ácidos de Lewis por la formación de especies (Ni<sup>2+</sup>) encontradas en los XPS de NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, estos sitios ácidos obtienen rendimientos muy bajos generando múltiples productos esterificados con el agente de sacrificio. Como se mencionó anteriormente la carga de níquel también afecta a la producción del biocombustible se debe encontrar el equilibrio de estos sitios activos que son responsables de las reacciones, sin embargo, a mayores cargas de níquel se pueden generar un exceso de sitios que no benefician la producción de 2,5-DMF. Sun *et al.* (2019) concluyó que las especies



de níquel ( $\text{Ni}^0$ ,  $\text{NiO}$ ), y Cobre ( $\text{Cu}^0$ ) presentes en el catalizador Ni-Cu/SBA15 desempeñaron el papel sinérgico para rendimientos altos de 2,5-DMF<sup>237</sup>. Mencionando que el catalizador monometálico con mezclas de níquel  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$  contiene el equilibrio adecuado de sitios metálicos y sitios ácido Lewis para producir 2,5-DMF.

A continuación, se explica detalladamente la interacción de estos sitios metálicos y ácido-base para la producción del 2,5-DMF, el 2,5-DMF se produce a partir de la hidrogenación y desoxigenación del 5-HMF como se aprecia en el **Esquema 10**. Gupta *et al.* (2020) explica que los sitios básicos adsorben y activan al agente de sacrificio (ácido fórmico) en el catalizador, los sitios ácidos Lewis superficiales tiene la función de adsorber compuestos oxigenados como 5-HMF, mientras que los sitios metálicos adsorben y activan los hidrógenos generados por el AF produciendo la hidrogenación catalítica del C=O del aldehído generando enlace C-OH a BHMF, posteriormente, la contribución en sitios ácido-base que absorben al AF y 5-HMF generan reacciones de éster de formiato en el grupo hidroxilo OH como FHMF,FBHMF y FMFOL.

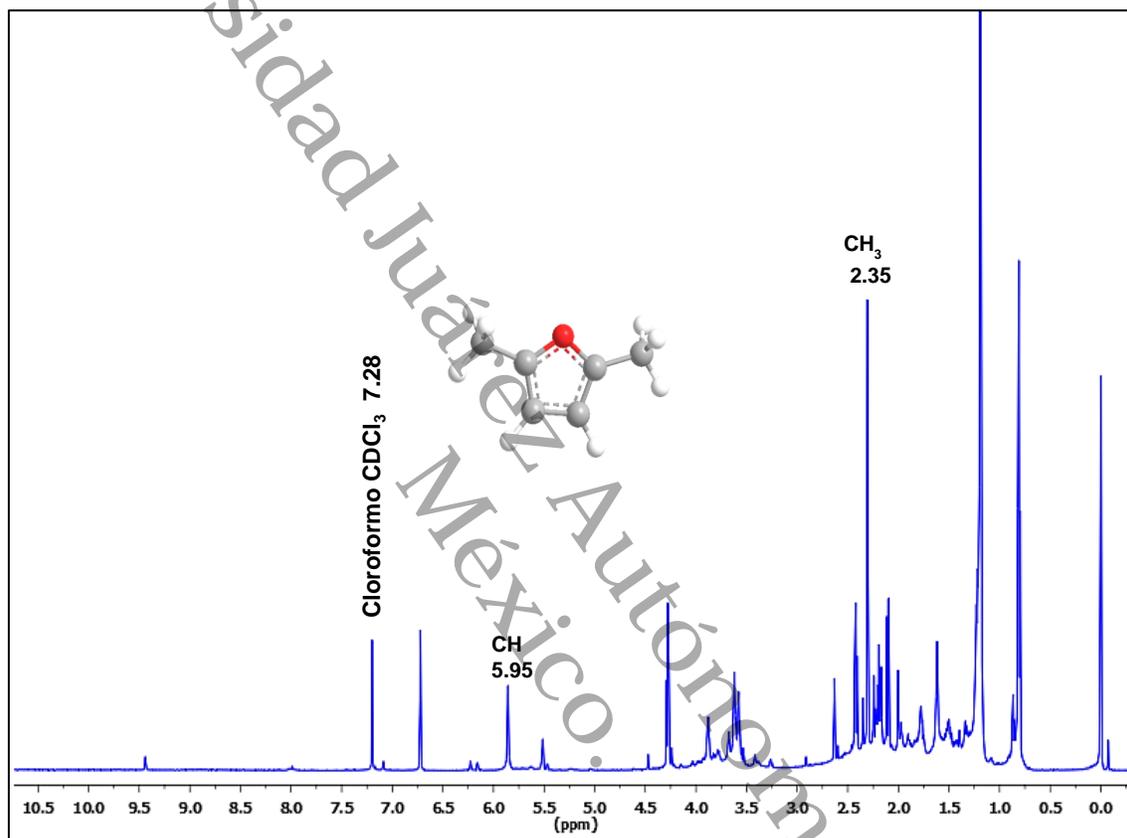
Estos sitios ácidos Lewis participan en la desoxigenación de los ésteres de formiatos FHMF a MFAL donde el grupo hidroxilo se reduce e interactúa con AF adsorbido formando ésteres de formiatos y dando como resultado la formación de FMFOL. Los sitios ácidos Lewis generan la desoxigenación FMFOL para finalmente formar el producto 2,5-DMF<sup>238</sup>. Sin embargo, la cantidad de exceso de hidrógeno generado por el agente de sacrificio puede producir la hidrogenación del anillo en el 2,5-DMF y producir DMTF.



**Esquema 10.** Esquema de reacción de 2,5-DMF a partir de 5-HMF con ácido fórmico<sup>239, 240, 238</sup>.



En la **Figura 73** está el espectro de RMN  $H^1$  para el catalizador monometálico con mezclas de níquel  $Ni^0NiOA/TZ3$  en 24 horas de reacción a partir del donador de hidrógeno ácido fórmico, en este espectro se puede notar claramente el singulete formado por el ( $CH_3$ ,  $\delta$ : 2.35ppm)  $CH_3$  y ( $CH$ ,  $\delta$ : 5.95 ppm) del 2,5-DMF, estas señales coinciden con lo reportado por Hu *et al.* (2014)<sup>241</sup>.

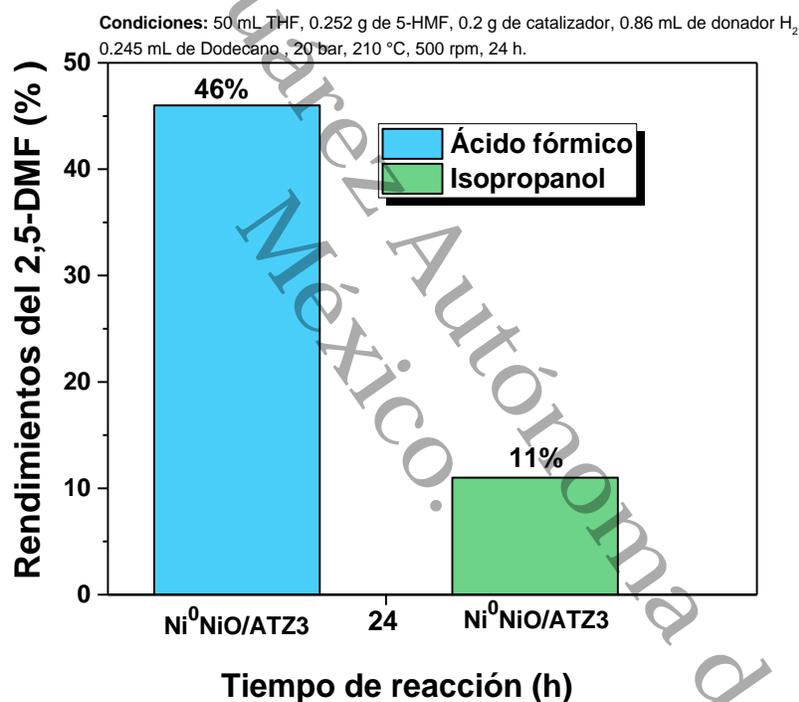


**Figura 73.** Espectro de RMN  $H^1$  ( $CDCl_3$ , 25°C) del crudo de reacción a 24 horas con AF como donador de  $H_2$  en la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF.

Se encontraron algunas señales de los compuestos formiatos formados por la esterificación del ácido fórmico en el grupo hidroxilo explicado anteriormente, así mismo se encuentra una señal del compuesto BHMF reducido a partir del 5-HMF. No se aprecian señales del ácido fórmico y de 5-HMF, deduciendo una conversión de 99% de 5-HMF.



Se ha estudiado la hidrogenación en presencia de alcoholes como donadores de hidrógeno a partir de catalizadores metálicos. Debido a que los alcoholes brindan importantes ventajas, pueden ser usados como fuentes de hidrógeno, también pueden servir como reactivos y solventes. Se usó alcoholes para la conversión de 5-HMF a 2,5-DMF. Se ha reportado que usar alcoholes primarios como el metanol como donador de H<sub>2</sub> genera baja selectividad y rendimiento de 2,5-DMF<sup>242</sup>, mientras que utilizando alcoholes secundarios como el isopropanol (2-propanol) se obtienen rendimientos elevados de 2,5-DMF, por lo que se puede deducir que estos alcoholes secundarios son excelentes donadores de H<sub>2</sub><sup>57,243</sup>.

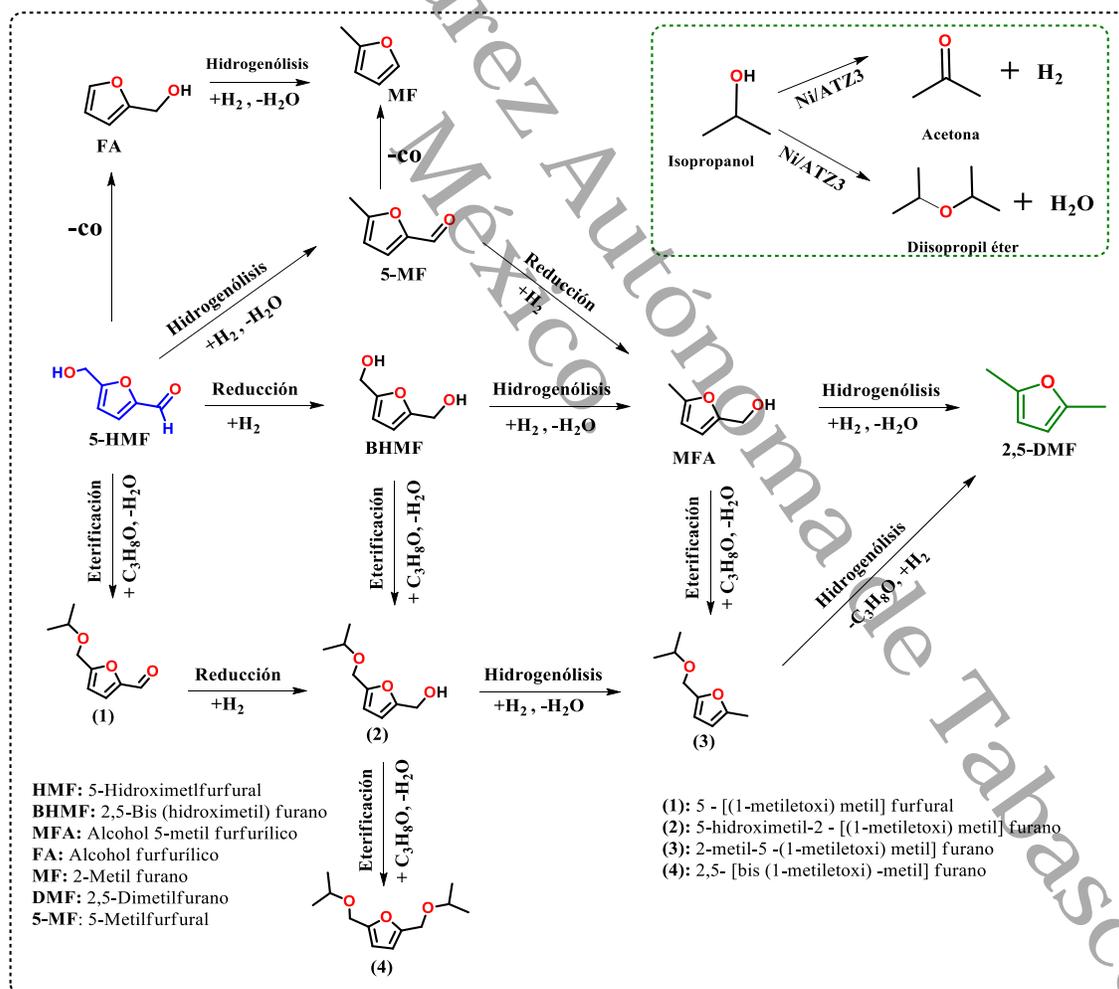


**Figura 74.** Rendimiento del 2,5-DMF con diferente donador de H<sub>2</sub> a partir del catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3.

En este trabajo también se probó la versatilidad del isopropanol (2-propanol) obteniendo los resultados que muestra la **Figura 74**. Los rendimientos de 2,5-DMF a partir de la conversión del 5-HMF del catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 obtuvo un rendimiento bajo 11% del 2,5-DMF y una conversión del 99% de 5-HMF.



En otros trabajos reportados se utiliza de 25 a 50 mL isopropanol como solvente y reactivo, en este trabajo se agregó 0.86 mL en relación similar, para compararlo con el ácido fórmico. Este bajo rendimiento puede deberse a que el isopropanol se usó como reactivo limitante en el medio de reacción, generando una concentración limitada de  $H_2$  para la hidrogenación en presencia del catalizador, debido a que es un alcohol secundario se descomponen como cetona y libera  $H_2$  junto con diisopropil éter y muy pequeñas cantidades de propano. Así mismo, la temperatura también influye en el aumento de los rendimientos de 2,5-DMF, el BHMf a  $T > 180\text{ }^\circ\text{C}$  se convierte en 2,5-DMF. El catalizador  $Ni^0NiO/ATZ3$  tiene los sitios (metálicos y ácido-base) necesarios para las reacciones que se producen en la reacción del 2,5-DMF, en el **Esquema 11** se muestra el esquema de reacción usando isopropanol.



**Esquema 11.** Hidrogenación del 5-HMF a 2,5-DMF usando 2-propanol<sup>57</sup>.



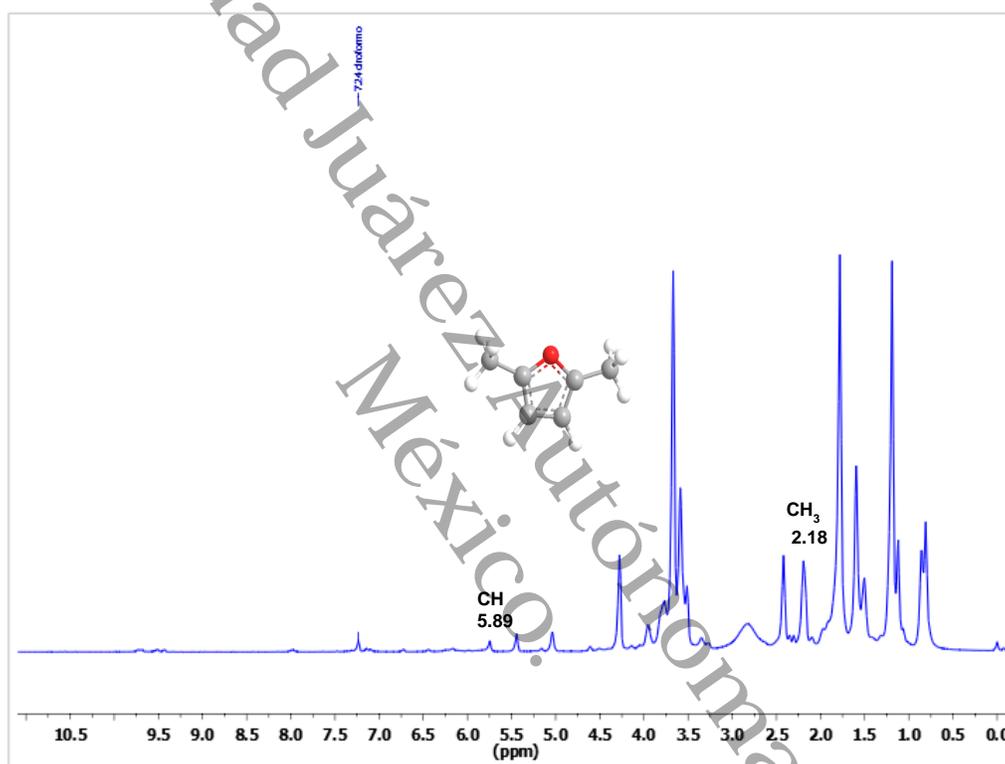
Estos sitios metálicos y ácido-base superficiales del catalizador son más selectivos a moléculas y en rutas de reacciones para la formación 2,5-DMF. Jae *et al.* (2013) Propuso un esquema de reacción en donde el isopropanol con el 5-HMF probablemente compiten por los sitios ácidos de Lewis por la propiedad de aceptar electrones y de adsorber compuestos oxigenados, haciendo que el isopropanol de descomponga en acetona e  $H_2$ , el hidrógeno producido por el isopropanol se activa y se adsorbe en los sitios metálicos generando la reducción o Hidrogenación del 5-HMF del grupo aldehído  $-COH$  generando BHMF recalando que esta hidrogenación es una etapa lenta. Posteriormente, se promueve la hidrogenólisis que es una reacción rápida para los compuestos BHMF y MFA para producir 2,5-DMF<sup>244, 241</sup>.

Bui *et al.* (2013) describe que se generan éteres con el isopropanol en el  $-OH$  del 5-HMF a partir de los sitios ácidos de Lewis superficiales del catalizador<sup>245</sup>, así mismo, estos sitios ácidos de Lewis, también generan la eterificación reductiva de compuestos de carbonilo<sup>246</sup>. Han *et al.* (2020) Menciona que primero se da la deshidratación ( $-H_2O$ ) de isopropanol y posteriormente los electrones del grupo hidroxilo del 5-HMF forman compuestos éteres con compuesto de éter (1) donde se reduce el grupo aldehído produciendo el compuesto de éter (2) que prosigue a una hidrogenólisis (desoxigenación) del grupo hidroxilo produciendo el compuesto de éter (3) y finalmente por una hidrogenólisis (desoxigenación) del producto deseado 2,5-DMF. Otra ruta es la hidrogenación del  $-COH$  del 5-HMF al compuesto BHMF que en contacto con el isopropanol produce el compuesto de éter (2) y puede sufrir otra formación de compuesto de éter (4) que mediante reacciones de hidrogenólisis, sin embargo, estos éteres se convierten mediante la hidrogenólisis lenta en 2,5-DMF<sup>247</sup>, estos compuestos esterificados generados por la esterificación del isopropanol se pueden observar los espectros RMN  $H^1$  de la **Figura 75**. La formación de FA y MF, se generan a partir de una reacción descarbonilación, pero la selectividad a estos subproductos son mínima.





En la **Figura 75** está el espectro de RMN  $H^1$  para el catalizador monometálico con mezclas de níquel  $Ni^0NiOA/TZ3$  en 24 horas de reacción a partir del donador de hidrógeno isopropanol, en este espectro se puede notar claramente el singulete formado por el ( $CH_3$ ,  $\delta = 2.18$  ppm)  $CH_3$  y ( $CH$ ,  $\delta = 5.95$  ppm) del 2,5-DMF, estas señales coinciden con lo reportado por Jae *et al.* (2013)<sup>57</sup>.



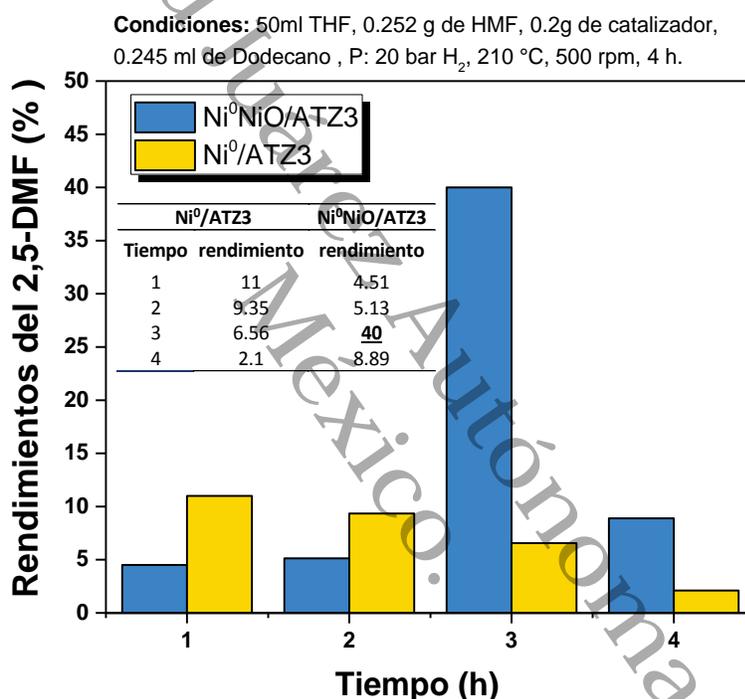
**Figura 75.** Espectro de RMN  $H^1$  ( $CDCl_3$ ,  $25^\circ C$ ) del crudo de reacción a 24 horas con isopropanol como donador de  $H_2$  en la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF.

Se encontraron algunas señales de los compuestos de éteres (1), (2), (3) formados por la esterificación del isopropanol como se muestra en el **Esquema 11**, la señal en 1.19 ppm del doblete de los protones corresponde al metil de isopropanol esterificado en el grupo hidroxilo explicado anteriormente. Se encontraron señales débiles para los desplazamientos de MFA resultado de la hidrogenólisis de BHMF. No se aprecian señales del isopropanol y de 5-HMF, deduciendo una conversión de 99% de 5-HMF.



#### 4.18. Evaluación catalítica de los catalizadores monometálicos en la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF con presión de H<sub>2</sub>

Se realizó la Hidrogenación del 5-HMF a 2,5-DMF, se utilizó 0.252 g 5-HMF [Sigma-Aldrich 99.5% de pureza] en una solución 50 mL Tetrahidrofurano, con 0.2 g de catalizador monometálicos, utilizando como estándar interno Dodecano 0.245 mL con una presión 20 bar de H<sub>2</sub> y una temperatura de 210 °C con una agitación constante de 500 rpm. Las muestras de reacción se tomaron a diferentes tiempos hasta 4 horas de reacción.



**Figura 76.** Producción del 2,5-DMF a partir de la conversión del 5-HMF a partir de los catalizadores monometálicos de níquel.

La hidrogenólisis selectiva de 5-HMF es una reacción de gran importancia en la síntesis de 2,5-DMF que requiere al menos dos pasos necesarios que incluyen la hidrogenación del grupo aldehído y la hidrogenólisis del grupo hidroxilo. Estas reacciones producen varios subproductos, que hacen que sea un gran desafío obtener una alta selectividad de 2,5-DMF. Los metales no nobles en catalizadores sólidos como níquel soportado muestran buena actividad en la hidrogenación.



La reacción de hidrogenólisis de 5-HMF a 2,5-DMF requiere un catalizador bifuncional con actividad de hidrogenación y desoxigenación<sup>56</sup>. Se evaluaron los catalizadores monometálicos con diferentes especies de níquel Ni<sup>0</sup>/ATZ3 y Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 los resultados se muestran en la **Figura 76** en donde el catalizador con las especies de níquel Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 generó el 40% 2,5-DMF en 3 horas de reacción, este catalizador monometálico contiene más sitios activos metálicos esto por el porcentaje de especie Ni<sup>0</sup> encontrados en los XPS, también ocurre una reducción in situ de las especies NiO (T>200 °C) que ayudan a la hidrogenación y también contiene más acidez de sitios Lewis Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3: 146 μmol<sub>py</sub> estos sitios ácidos promueven la hidrogenólisis.

Esta contribución de sitios metálicos y ácidos superficiales que se generan entre el soporte y el metal se puede mejorar aumentando la carga de Níquel, Guo *et al.* (2020) generó un equilibrio de los sitios metálicos y sitios ácidos Lewis con 40% de níquel, en estos sitios activos tuvieron una sinergia selectiva para la formación del 2,5-DMF, porque es difícil para un solo sitio (metálico o ácido) convertir 5-HMF en 2,5-DMF<sup>46</sup>. El catalizador Ni<sup>0</sup>/ATZ3 contiene menos sitios metálicos y ácidos Lewis lo cual produce menos rendimientos de 2,5-DMF o está produciendo subproductos no deseados. Por HPLC se determinó que la conversión fue del 99% del 5-HMF.

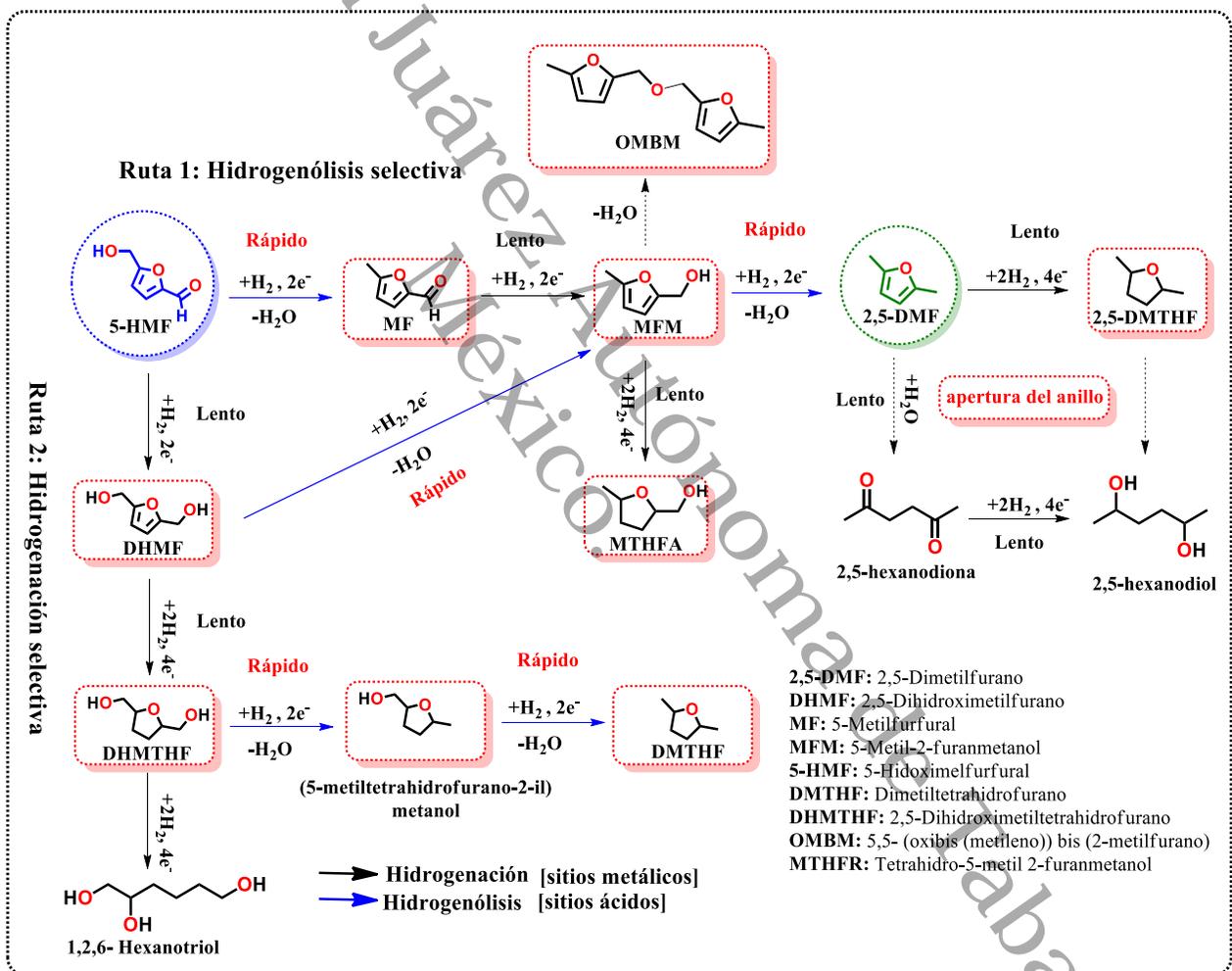
En la hidrogenación del 5-HMF existe un efecto spillover o derramamiento de hidrógeno, que pueden ocurrir tres cosas: una quimisorción disociativa que es una ruptura homolítica del H<sub>2</sub> con los sitios activos metálicos del Ni<sup>0</sup>. Otra, existe una migración de hidrógeno entre el níquel y átomos vecinos de las especies de níquel, este derramamiento de H<sub>2</sub> puede difundirse entre al metal y al soporte, en donde se puede generar una reducción in situ de las especies (NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) , sin embargo, este proceso es lento. Finalmente, la desorción de productos.

En el caso del catalizador Ni<sup>0</sup>/ATZ3 existe un 60.4% y en el catalizador Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 15.7 % de aluminatos de níquel NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, estos NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> una vez coordinado (tetraédrica y octaédrica) es difícil que se reduzcan a temperaturas bajas, por lo tanto, se hace más difícil la reducción en sitios coordinados octaédricamente, estas especies comienzan a reducirse a temperaturas altas a partir de 800 °C. Esto hace



que el consumo de hidrógeno sea mayor y este limitando a la selectividad del 2,5-DMF debido a la fuerte capacidad de hidrogenación del Ni. Otro punto a recalcar es que estos catalizadores muestran una fuerte interacción entre metal-soporte porque no hubo lixiviación del níquel después de la reacción.

En el **Esquema 12** se pueden observar los productos generados por la hidrogenación e hidrogenólisis de la conversión 5-HMF a 2,5-DMF. Como se mencionó antes, en esta reacción con presión de H<sub>2</sub> no genera una buena selectividad y rendimientos de 2,5-DMF.

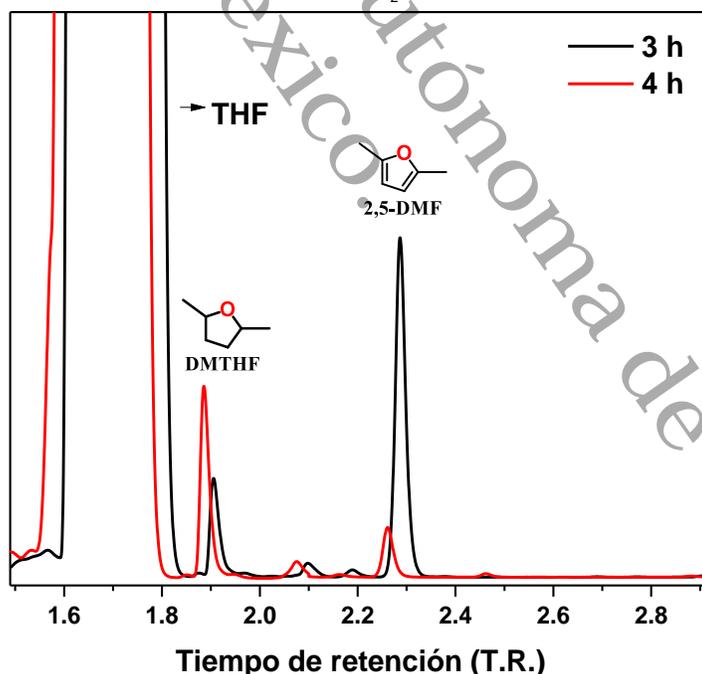


**Esquema 12.** Hidrogenación del 5-HMF en 2,5-DMF con presión de H<sub>2</sub> <sup>248, 231</sup>.

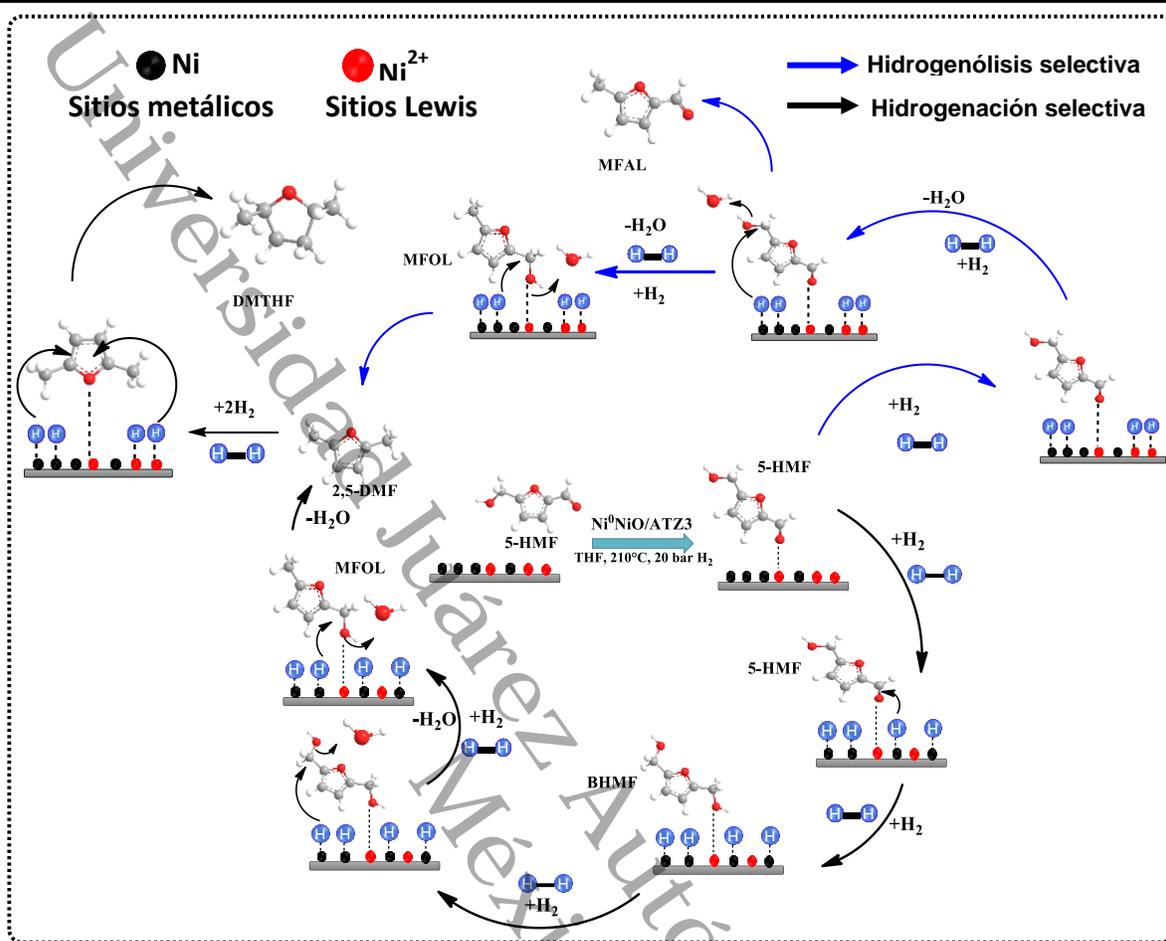
Como se aprecia en la **Figura 76** los rendimientos del 2,5-DMF van aumentando para el catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 puede deberse a reacciones incompletas o productos no deseados. A estos crudos de reacción no se les hicieron RMN H<sup>1</sup>, sin embargo, analizando otros Cromatogramas publicados (en condiciones similares CG) se identificó un compuesto que se genera después del 2,5-DMF que es la hidrogenación del anillo 2,5-DMF dando 2,5-Dimetiltetrahidrofurano (DMTHF) 48.

El DMTHF es menos polar apareciendo un tiempo de retención T.R.=1.9 min que el 2,5-DMF T.R.=2.30 como se muestra en la **Figura 77**. Podemos suponer que estos productos se llevaron a cabo por una ruta de hidrogenación selectiva que es la ruta 1 que se muestra en el **Esquema 12**, ya que esta ruta un proceso más rápido que la hidrogenación produciendo la disminución de biocombustible. En el **Esquema 13** se propone un mecanismo de reacción para la formación del 2,5-DMF.

**Condiciones:** 50ml THF, 0.252 g de HMF, 0.2g de catalizador, 0.245 ml de Dodecano, P: 20 bar H<sub>2</sub>, 210 °C, 500 rpm, 4 h.



**Figura 77.** Cromatograma de la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF a partir del catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 a 4 horas de reacción.



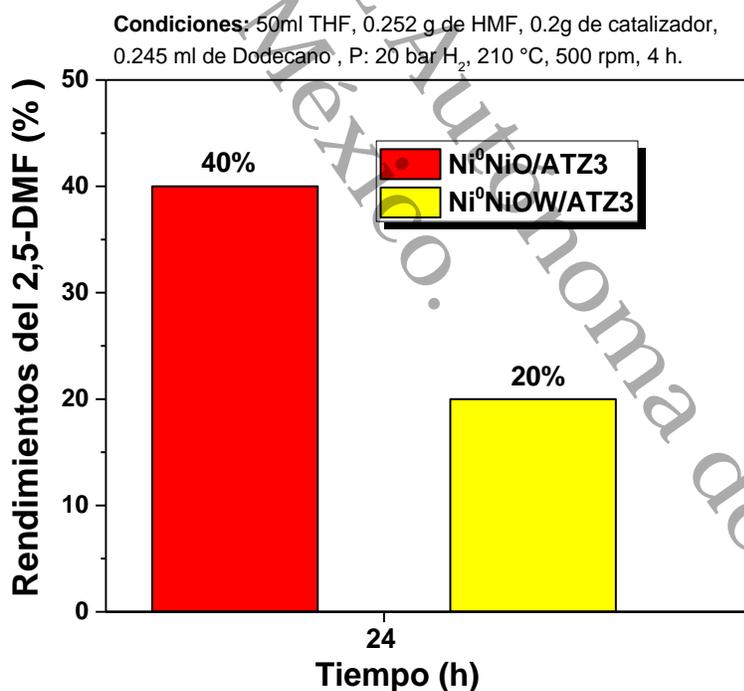
**Esquema 13.** Mecanismo propuesto de la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF con presión de  $H_2$ <sup>249, 250, 251</sup>.

En el esquema 13 se puede observar el mecanismo de formación del 2,5-DMF, el cual consta por la adsorción de grupo carbonilo del aldehído (CHO) de 5-HMF en los sitios Lewis, posteriormente se lleva a cabo la adsorción y activación del  $H_2$  en sitios metálicos generando la disociación de  $H_2$  homolítica, hidrogenando el grupo carbonilo a  $-OH$ , estos grupos hidroxilos se eliminan en forma de agua contribuyendo la hidrogenación selectiva del 2,5-DMF, como se mencionó anteriormente, la hidrogenación es un proceso rápido para la formación 2,5-DMF. Para el proceso de hidrogenólisis selectiva se requiere la sinergia de sitios ácidos y sitios metálicos activos, este proceso realiza la eliminación del grupo hidroxilo del 5-HMF siendo una ruta muy lenta para la formación del 2,5-DMF. Si continúa la hidrogenación del anillo furánico del 2,5-DMF se genera 2,5-Dimetiltetrahidrofurano (DMTHF).



#### 4.19. Evaluación catalítica de los catalizadores bimetálicos en la conversión del 5-HMF a 2,5-DMF con presión de H<sub>2</sub>

Se realizó la hidrogenación del 5-HMF a 2,5-DMF con presión de H<sub>2</sub> de un catalizador bimetálico al cual se impregno 2.5% tungsteno por el método IVH para mejorar sus propiedades fisicoquímicas y se evaluó para la producción de 2,5-DMF. En la **Figura 78**, se compara el catalizador monometálico y bimetálico, donde el catalizador bimetálico Ni<sup>0</sup>NiOW/ATZ3 reducido directamente y calcinado a 400 °C con presión de H<sub>2</sub>, disminuyó a 20% de rendimiento de 2,5-DMF. Este bajo rendimiento puede deberse a que la reacción continuó, hidrogenando el anillo furánico el 2,5-DMF obteniendo 2,5-Dimetiltetrahidrofurano (DMTHF) como se muestra en el Cromatograma de la **Figura 77**. Esta hidrogenación de 2,5-DMF se debe a que con la impregnación de tungsteno se generaron más sitios metálicos activos disponibles en la superficie produciendo el DMTHF.



**Figura 78.** Producción del 2,5-DMF a partir de la conversión del 5-HMF a partir de los catalizadores bimetálicos de níquel.

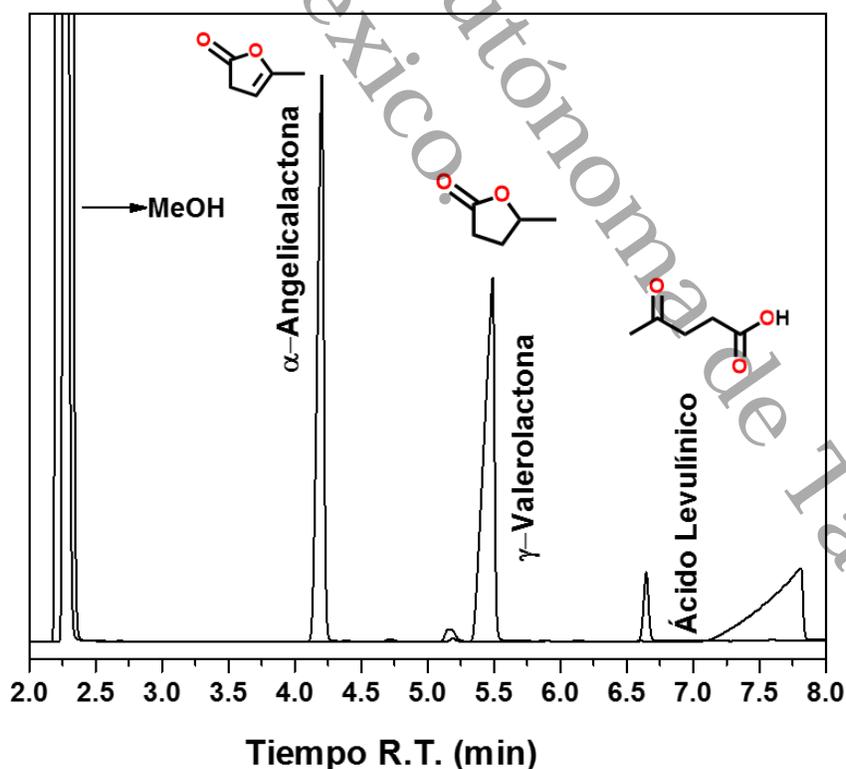


**V. EVALUACIÓN CATALÍTICA  
DE LOS CATALIZADORES  
MONO Y BIMETÁLICOS EN  
LA CONVERSIÓN DEL  
ÁCIDO LEVULÍNICO A  
 $\gamma$ -VALEROLACTONA**





En este capítulo V se evaluaron los catalizadores monometálico de níquel con sus diferentes especies ( $Ni^0$ ,  $Ni^0NiO$ ,  $NiO$ ) resultantes de la impregnación vía húmeda y método de suspensión. Se puso a prueba la actividad catalítica de los catalizadores Ni/ATZ3 en la reacción del Ácido Levulínico (AL) para producir  $\gamma$ -Valerolactona (gVL). El AL es una molécula de plataforma, este producto que se obtiene en la rehidratación del 5-HMF derivado de la biomasa lignocelulósica y puede ser aprovechado para obtener otro biocombustibles como es la gVL y otros productos con aplicación industrial. De acuerdo con propiedades (estados de oxidación, sitios metálicos, sitios ácido-base) descritas por las diferentes técnicas de caracterización descritas en el capítulo IV, estos catalizadores con diferentes especies de níquel tienen la capacidad de realizar las reacciones de hidrogenación y deshidratación para obtener gVL. En la **Figura 79** se muestra los Cromatogramas con las moléculas  $\alpha$ -Angelicalactona (T.R.: 4.20 min),  $\gamma$ -Valerolactona (T.R.: 5.45 min) y del Ácido Levulínico (T.R.:6.60 min) necesarias para obtener rendimientos, conversión y selectividad.

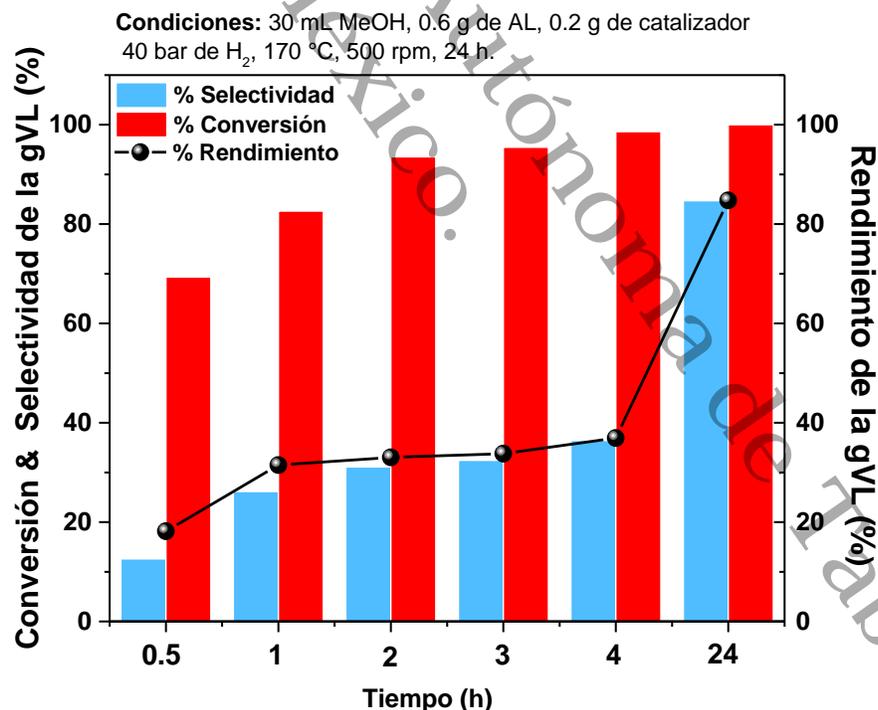


**Figura 79.** Cromatogramas de la AL a gVL.



### 5.1. Evaluación catalítica del catalizador monometálico de níquel Ni<sup>0</sup>/ATZ3 en la conversión del ácido levulínico a $\gamma$ -valerolactona con presión de H<sub>2</sub>

Para catalizadores con metales nobles como Au, Pt, Pd, Ru, etc. se han evaluados por ejemplo 5% Ru generando en pocas horas de reacción (3h) y a temperaturas bajas 130 °C rendimientos altos de gVL<sup>252</sup>, estos metales nobles presentan una gran desventaja por el alto costo de las sales precursoras, sin embargo, se buscan alternativas para obtener un catalizadores óptimos y económicos como los metales no nobles. Muchos de estos metales de transición como Ni, W, Co se han usado para la obtención de diferentes moléculas versátiles por medio de las reacciones de hidrogenación. En este capítulo se analizó la actividad de estos metales Níquel y Tungsteno soportados en óxidos mixtos Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> para la obtención de la  $\gamma$ -Valerolactona (gVL). En la **Figura 80** se encuentra el rendimiento y selectividad de la gVL a partir de la conversión del ácido levulínico con el catalizador Ni<sup>0</sup>/ATZ3 sintetizado por el método de suspensión.



**Figura 80.** Rendimientos, selectividad y conversión a partir de AL a gVL del catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>/ATZ3 sintetizados por el método de suspensión.



Los resultados de la hidrogenación del AL a gVL con el catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>/ATZ3 generó 84.74% en 24 horas de reacción. Comparando estos rendimientos con los del 2,5-DMF a partir de este catalizador demuestra una gran actividad catalítica en la obtención de la gVL. Las propiedades mencionadas anteriormente de este material, es que contiene el menor porcentaje de sitios metálicos Ni<sup>0</sup> 6.3%, compuestos como Ni(OH)<sub>2</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así mismo, es el catalizador con el menor tamaño de partícula a comparación de los otros catalizadores con diferentes especies de níquel. Un efecto que se observó para generar rendimientos altos de gVL es tener tamaños de partículas pequeñas muy activas, esto puede deberse que estas nanopartículas tiene una mejor dispersión metálica y esta dispersión se ve favorecida por el método de síntesis, ya que, se observó en TEM un tamaño de partícula de 8 nm y en el DRX 9.8 nm. Hengst *et al.*(2015) reportó que a tamaños menores de partículas benefician la hidrogenación de AL obteniendo rendimientos arriba del 70% de rendimiento de gVL<sup>63</sup>.

Para obtener la gVL se necesitan las reacciones de hidrogenación y deshidratación favorecidas por los sitios activos disponibles en la superficie del catalizador, este catalizador Ni<sup>0</sup>/ATZ3 contiene 103 μmol<sub>py</sub>/m<sup>2</sup> de puros sitios Lewis y 6.3% de sitios metálicos, estos sitios son responsables de las reacciones mencionadas anteriormente, sin embargo, estos sitios Lewis Ni<sup>2+</sup> en los compuestos como Ni(OH)<sub>2</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> generan una esterificación del metanol al ácido levulínico generando Levulínato de metilo, mientras que los sitios metálicos Ni<sup>0</sup> producen la hidrogenación del levulinato de metilo que finalmente se cicla por la contribución de los sitios ácidos de Lewis formando la gVL como se muestra en la ruta 2 del **Esquema 15**. Esto se relaciona con lo publicado por Gundeboina *et al.* (2019), evaluó catalizadores de níquel con 66 % Ni-Al, Ni-Ti y Ni-Al-Ti, demostrando que la alta actividad catalítica y selectividad de la gVL para el catalizador óxido mixto Ni-Al-Ti, lo que sugiere una mayor sinergia entre Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, generando un mayor número de sitios metálicos y sitios Lewis (Ni<sup>2+</sup>) que se forman a partir de la interacción metal-soporte<sup>66</sup>.



Los sitios activos son responsable de este rendimiento alto de gVL, sin embargo, esta reportado por Singh *et al.* (2018) que se generan rendimientos elevados variando la presión de H<sub>2</sub> (1 a 5 Mpa) en el sistema de reacción se aumenta los rendimientos de gVL, por lo tanto, la presión alta utilizada en este trabajo (4 Mpa de H<sub>2</sub>) produce la reducción *in situ* de especies formadas como Ni(OH)<sub>2</sub> a través del efecto spillover o derramamiento de hidrógeno y otras son más difíciles de reducir como NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>68</sup>. En la **Tabla 20**, se aprecian mejor los rendimientos y selectividad de la conversión del AL a gVL, vemos una conversión del 100% de AL y una selectividad y rendimientos de gVL aumentan con forme pasa el tiempo hasta 24 horas.

**Tabla 20** Rendimientos, selectividad y conversión del AL a gVL a partir del catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>/ATZ3 a 24 horas de reacción.

Tiempo (h)	Rendimiento gVL (%)	Conversión AL (%)	Selectividad gVL (%)
0.5	12.6	69.35	18.17
1	26.16	82.61	31.47
2	31.1	93.54	33.04
3	32.45	95.48	33.78
4	36.44	98.6	36.92
24	84.7	100	84.79

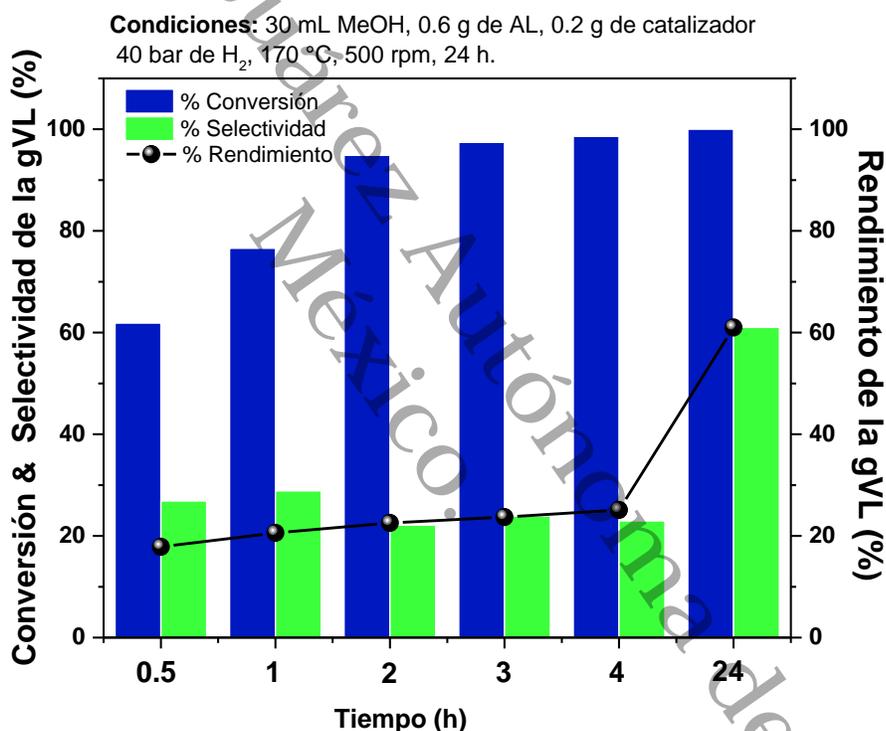


En un trabajo previo se comprobó que la carga del níquel influye también en los rendimientos de gVL. Se puede notar algo muy importante, estos rendimientos no disminuyen conforme pasa el tiempo de reacción debido a la contribución de sitios ácidos y metálicos, sin embargo, si las especies  $\text{Ni(OH)}_2$  no fueran reducidas por el derramamiento de hidrógeno existirá sitios básicos de Brønsted, por lo tanto, estos sitios básicos son responsable a la apertura del anillo de la gVL y la disminución de los rendimientos obtenidos. No se encontraron estos productos (ácidos valéricos, 1,4-pentadiol, etc.) que generan los sitios básicos, estos productos no presentaron señales en los análisis por RMN de los crudos de reacción, por lo tanto, este catalizador monometálico es muy selectivo a la producción de este biocombustible de segunda generación.



## 5.2. Evaluación catalítica del catalizador monometálico de níquel Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 en la conversión del ácido levulínico a $\gamma$ -valerolactona con presión de H<sub>2</sub>

Se evaluó el catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 con mezclas de especies de níquel, esperando una buena contribución de mezcla de especies de níquel (Ni<sup>0</sup>, NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). En la **Figura 81** y en **Tabla 21** se encuentran los resultados de los rendimientos de gVL. Este catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 con 15% de níquel logró la hidrogenación del AL obteniendo 61% de rendimiento con una conversión del 100% de AL y una selectividad de 61.04%.



**Figura 81.** Rendimientos, selectividad y conversión a partir de AL a gVL del catalizador monometálico Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 sintetizados por el método vía húmeda.

Se esperaba mejores rendimientos de este catalizador con mezclas de fase comparado con el catalizador Ni<sup>0</sup>/ATZ3. La explicación a estos bajos rendimientos es el exceso de sitios Lewis Ni<sup>2+</sup> NiO: 75.1 % y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:15.7%.



Así mismo, este catalizador se determinó que tiene una gran cantidad de sitios Lewis y una cantidad de  $146 \mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{m}^2$  esto por FT-IR  $\text{Py}_{\text{ad}}$  a comparación de los sitios metálicos disponibles. Es por eso que a medida que se lleva a cabo la conversión del AL esta cantidad de sitios Lewis produce la esterificación inmediata del metanol a levulinato de metilo y la hidrogenación del éster está limitada por los sitios metálicos disponibles en la superficie del catalizador generando un 61% de rendimiento considerable de la gVL. Por lo consiguiente, el porcentaje de sitios metálicos puede generar un poco de rendimiento de la gVL, como se muestra la Ruta 1 del **Esquema 15**. Sin embargo, la reacción es más selectiva a la ruta 2 de reacción, muestra la esterificación del AL a esteres Levulínatos generados por los sitios Lewis donde prosigue la hidrogenación del C=O de estos esteres produciendo la ciclación de gVL. Este alto número de sitios Lewis genera más subproductos de esteres Levulínatos como se comprobó en RMN  $\text{H}^1$  de la **Figura 87** para este crudo de reacción de 24 h del catalizador con mezclas de fase. En este catalizador  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$ , el derramamiento de hidrogeno se complica debido a que esta reacción fue llevada  $170^\circ\text{C}$  dificultando la reducción de la especie NiO, ya que esta especies tienen una reducción in situ a temperaturas mayores  $T > 500^\circ\text{C}$ , mientras que los aluminatos de níquel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  pueden ser reducidas a altas temperaturas  $T > 800^\circ\text{C}$ .

**Tabla 21.** Rendimientos, selectividad y conversión del AL a gVL a partir del catalizador monometálico  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$  a 24 horas de reacción.

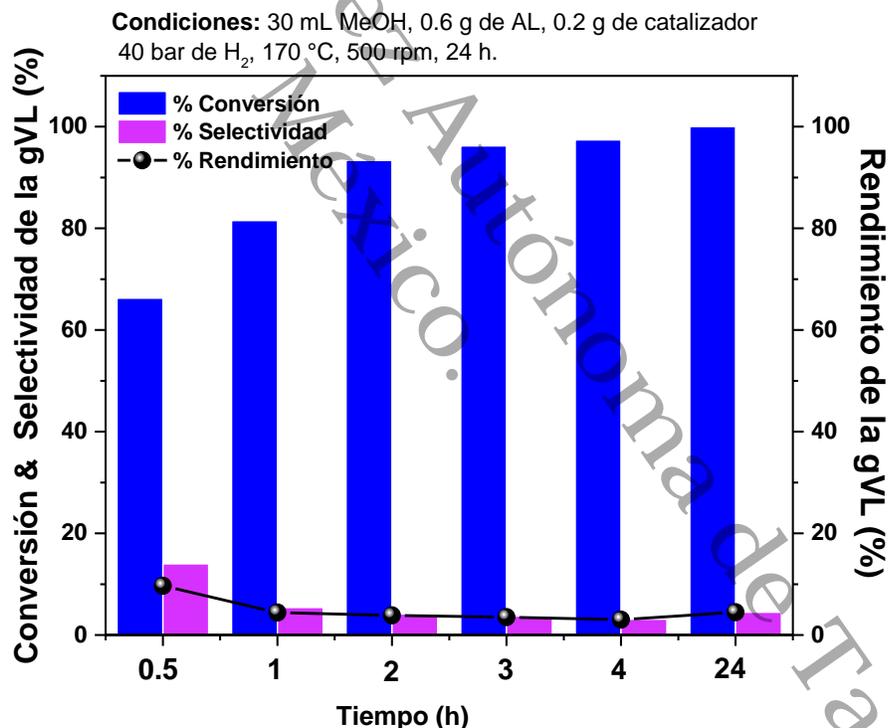
Tiempo (h)	Rendimiento gVL (%)	Conversión AL (%)	Selectividad gVL (%)
0.5	17.87	61.87	26.88
1	20.59	76.6	28.88
2	22.54	94.88	22.12
3	23.69	97.44	23.92
4	25.1	98.6	22.95
24	61	100	61.04



### 5.3. Evaluación catalítica del catalizador monometálico de níquel NiO/ATZ3 en la conversión del ácido levulínico a $\gamma$ -valerolactona con presión de H<sub>2</sub>

La **Figura 82** se observa la gráfica de la evaluación de la especie oxidada del catalizador NiO/ATZ3 con 15% de níquel a través de la conversión del AL obteniendo 9.68% de rendimiento de gVL a los 30 min, estos rendimientos del biocombustible deseado fueron disminuyendo hasta obtener 4.47% de rendimiento de gVL a 24 horas de reacción.

El investigador Sanchis *et al.*(2019) evaluó catalizadores monometálicos con especies oxidadas NiO demostrando que esta especie tienen actividad catalítica demasiado baja para la producción de gVL, esto por la cantidad de sitios de Lewis presente en la superficie del catalizador<sup>253</sup>.



**Figura 82.** Rendimientos, selectividad y conversión a partir de AL a gVL del catalizador monometálico NiO/ATZ3 sintetizados por el método vía húmeda.





El tamaño de partícula juega un papel fundamental, por lo tanto, está bien establecido que la dispersión y el tamaño de las partículas afecta significativamente su desempeño catalítico. Se considera que los catalizadores de níquel altamente dispersos con tamaños de partículas pequeños poseen un excelente rendimiento catalítico<sup>254</sup>. Por lo tanto, el catalizador Ni<sup>0</sup>/ATZ3 con tamaños de partículas pequeñas (9.6 nm) es muy sensible para producir rendimientos elevados de gVL. Posiblemente estas partículas pequeñas de Ni con una buena dispersión, estén relacionado con una fuerte interacción entre metal-soporte, porque no se genera lixiviación de estas nanopartículas de Ni durante la reacción. Otra posible explicación de los altos rendimientos a partir de estas nanopartículas de Ni se debe a que estas partículas disocian mejor el H<sub>2</sub> comparadas con partículas grandes. Sin embargo, comparando el catalizador monometálico con fases oxidadas de níquel NiO, tiene tamaños de partículas grandes son de 19.6nm y no genera una buena actividad catalítica.

**Tabla 22.** Rendimientos, selectividad y conversión del AL a gVL a partir del catalizador monometálico NiO/ATZ3 a 24 horas de reacción.

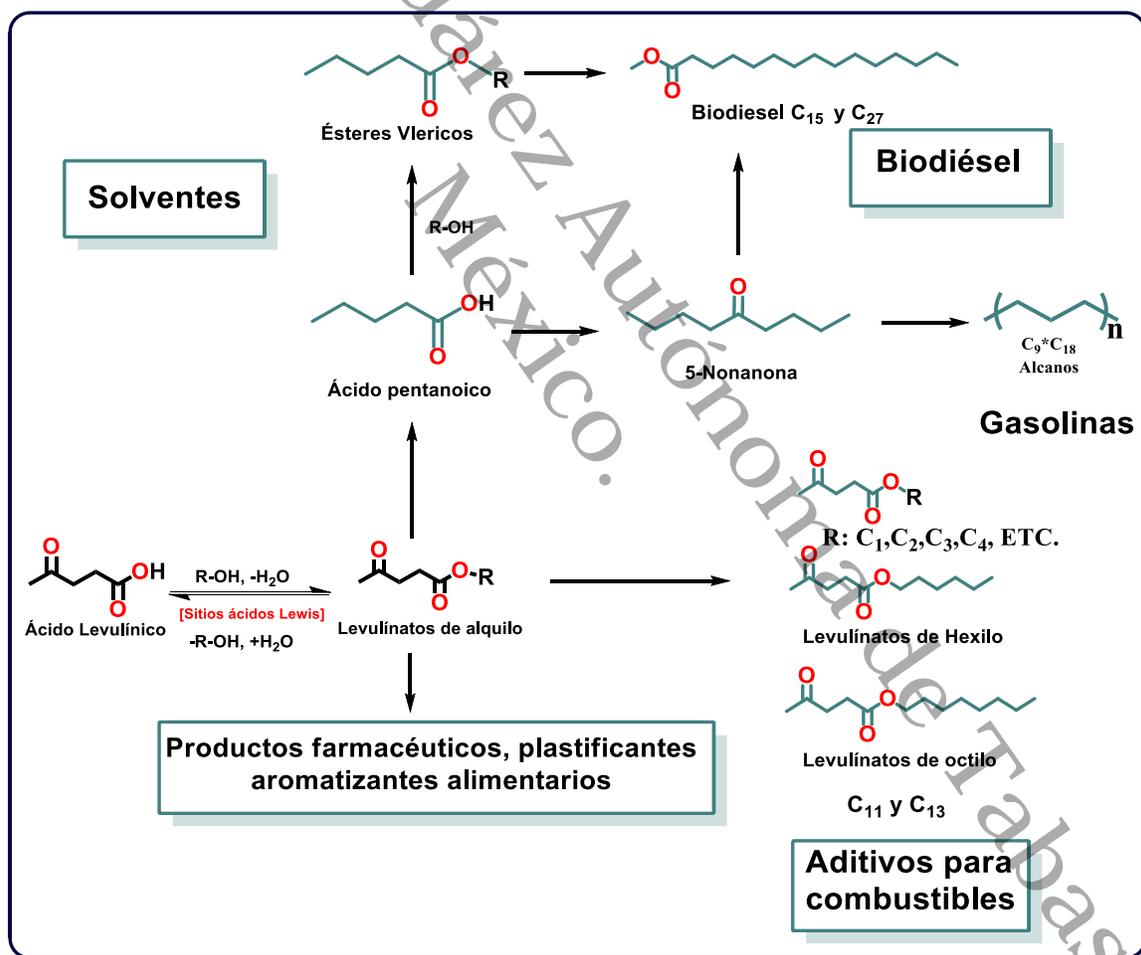
Tiempo (h)	Rendimiento gVL (%)	Conversión AL (%)	Selectividad gVL (%)
0.5	9.68	66.26	14
1	4.41	81.55	5.41
2	3.85	93.37	4.13
3	3.5	96.22	3.73
4	3.03	97.41	3.11
24	4.47	100	4.47



Estos sitios Lewis son los responsables de esterificar el metanol con ácido levulínico para producir rendimientos más altos de levulinato de metilo, como no contiene sitios metálicos para hidrogenar el éster formado, el parámetro de alta presión de  $H_2$  puede reducir una cantidad mínima de especies oxidadas por el derramamiento de hidrógeno para generar las pequeñas cantidades de gVL que posteriormente se hidrogena por la cantidad de  $H_2$  presente a 1,4-pentadiol como está reportado<sup>255</sup>. Descartando este catalizador no es óptimo para una producción de este biocombustible (gVL), ya que se necesita la contribución entre sitios ácidos y metálicos. Mallesham *et al.* (2018) reporta que a mayores cargas de impregnación de níquel genera mayores cantidades de sitios metálicos ácidos y activos, resultando en mayores rendimientos de gVL<sup>256</sup>. En las **Figuras 83 y 87** se puede observar el cromatograma a los 30 min de reacción, se observa un pico en T.R.: 4.90 min del éster Levulínato de metilo con una gran intensidad, esto también se corrobora con los picos encontrados en los RMN  $H^1$  para este producto. Estos valores bajos de gVL se pueden apreciar mejor en la **Tabla 22**.

El soporte ATZ3 en el capítulo III fue evaluado en la producción de la molécula de plataforma 5-HMF, concluimos que tiene una gran cantidad de sitios Lewis que son necesarios para la producción del 5-HMF. Este catalizador también se evaluó en la conversión del AL a gVL. Sin embargo, este catalizador ATZ3 con gran acidez tipo Lewis no presentó una buena actividad catalítica para la producción de la gVL, por lo tanto, estos sitios Lewis disponibles en la superficie del catalizador solo llevaron a cabo la reacción de esterificación del Ácido Levulínico produciendo el Levulínato de Metilo (LM) y no se generaron reacciones de hidrogenación porque no existen sitios metálicos en el catalizador. Este subproducto esterificado generó señales en el análisis RMN  $H^1$  como se observa en la **Figura 84**.

Los Levulínatos de alquilo o ésteres de levulinato son una clase de derivados notables del ácido levulínico, con una amplia perspectiva de aplicación en los campos de aditivos para combustibles, aromatizantes y plastificantes etc., como se aprecia en el **Esquema 14**. En el contexto del consumo de energía fósil, los Levulínatos de alquilo de cadena más larga han mostrado un gran potencial para la producción de combustibles sintéticos como gasolina y en el caso biodiesel. Así mismo, los ésteres valericos son moléculas resultantes de la producción de ésteres de levulinato débilmente polares, presentan buena estabilidad a la oxidación y no son corrosivos, propiedades que los convierten en excelentes componentes y aditivos oxigenados para los combustibles como la gasolina y biodiesel <sup>257</sup>.

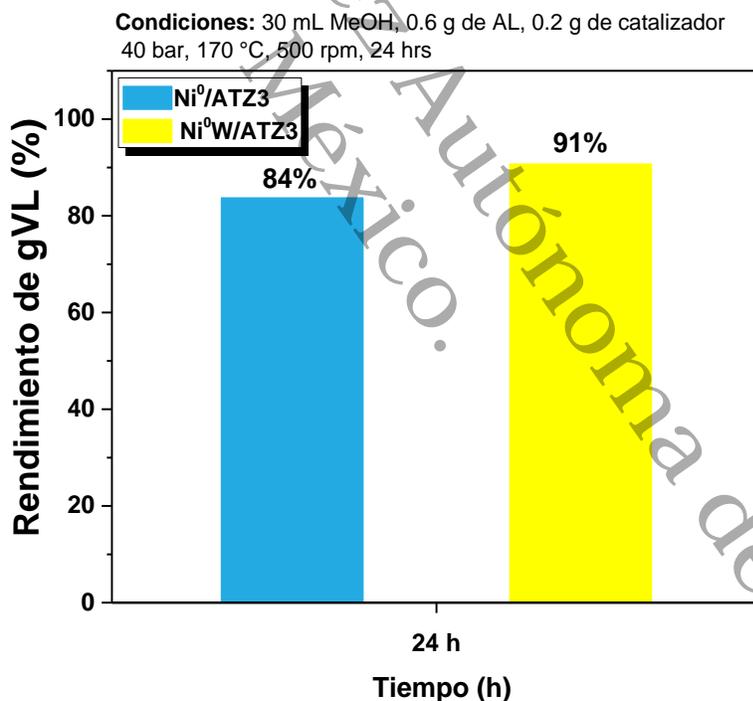


**Esquema 14.** Derivados de Ésteres de Levulínatos en moléculas químicas versátiles con gran aplicación industrial<sup>60, 257</sup>.



#### 5.4. Evaluación catalítica del catalizador bimetalico $Ni^0W/ATZ3$ en la conversión del ácido levulínico a $\gamma$ -valerolactona con presión de $H_2$

El catalizador monometálico con el mejor rendimiento fue  $Ni^0/ATZ3$ , a este catalizador monometálico se le impregno el 2.5% de Tungsteno para mejorar sus propiedades obteniendo un catalizador bimetalico  $Ni^0W/ATZ3$  y fue evaluado en la conversión de AL a gVL. Se puede observar en la **Figura 83**, los resultados de los rendimientos de gVL. Este catalizador bimetalico generó 91% de rendimiento más que el catalizador monometálico  $Ni^0/ATZ3$  que generó 84% de rendimiento del biocombustible gVL. El tungsteno mejoró las propiedades del catalizador monometálico  $Ni^0/ATZ3$ , esto puede deberse a la generación de nuevos sitios metálicos de W debido al tratamiento de calcinación con flujo de Hidrógeno en la superficie de este catalizador bimetalico.



**Figura 83.** Rendimientos a partir de conversión AL a gVL de los catalizador monometálico  $Ni^0/ATZ3$  y bimetalicos monometálico  $Ni^0W/ATZ3$



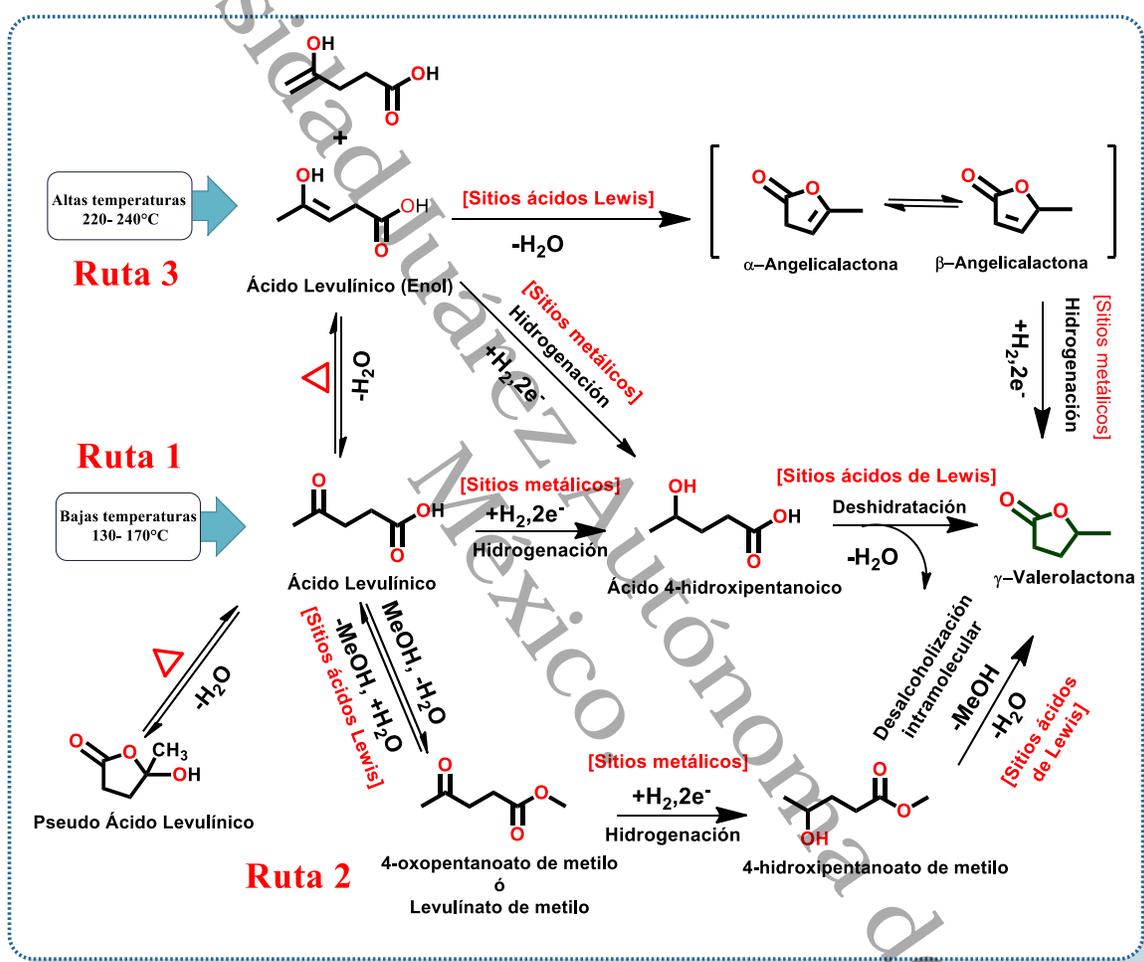
Esta contribución nueva de sitios metálicos en la superficie del catalizador genera la hidrogenación del levulinato de metilo produciendo más gVL. No se generaron especies  $WO_x$  que generan más sitios Lewis, ya que, produce la esterificación del ácido levulínico y se obtiene rendimientos bajos de gVL, Enumula *et al.* (2017) sintetizó un catalizador monometálico  $WO_3/SBA-16$  con porcentajes de impregnación de tungsteno de (1 a 5%), en estos catalizadores se generaron especies  $WO_3$  que producen sitios Lewis en la superficie del catalizador, por lo tanto, solo obtuvo rendimientos altos de 90% del éster Levulinato de Metilo (LM)<sup>258</sup>. A estos catalizadores monometálicos no se le realizaron técnicas de caracterización para descartar estas especies de  $WO_x$ , sin embargo, se puede afirmar la generación de nuevos sitios metálicos en la superficie del catalizador por el aumento del rendimiento de la  $\gamma$ -Valerolactona.

Se pudo observar en el Cromatograma obtenido de este catalizador bimetalico un pico inferior del levulinato de metilo, por lo tanto, se puede estar generando la ruta 1 en donde se hidrogena el ácido levulínico y se cicla para la obtención de gVL, sin embargo, no se descarta las reacciones de la ruta 2 de esterificación del AL como se muestra en el **Esquema 15** todos los catalizadores monometálicos y bimetalicos no se observaron los productos de la ruta 3 como las Lactonas debido que se necesitan temperaturas más altas (220 a 240 °C).

Como se mencionó anteriormente, los rendimientos producidos de gVL de los catalizadores monometálicos no disminuyeron a 24 horas de reacción. Esto debido a que la selectividad del producto depende de la sinergia entre los tipos activos del catalizador, es decir, existe un equilibrio entre los sitios Lewis y sitios metálicos para obtener este biocombustible, sin embargo, los rendimientos de gVL no disminuyeron porque no se generó la hidrogenación del gVL, esto puede deberse porque no cuenta con suficientes sitios Brönsted para generar productos no deseados 1,4-pentadio, ácidos valéricos, metiltetrahidrofurano etc.



En el **Esquema 14** se encuentran las 3 rutas de reacciones más reportadas, los parámetros (temperatura, presión, solventes, etc.) son importantes, sin embargo, las propiedades de sitios activos ácido-base y metálicos disponibles en la superficie del catalizador puede proporcionar la selectividad de las reacciones para obtener rendimientos elevados de gVL.



**Esquema 15.** Rutas de formación de la  $\gamma$ -valerolactona a partir de la conversión del ácido levulínico<sup>60, 66, 256, 259, 260</sup>.



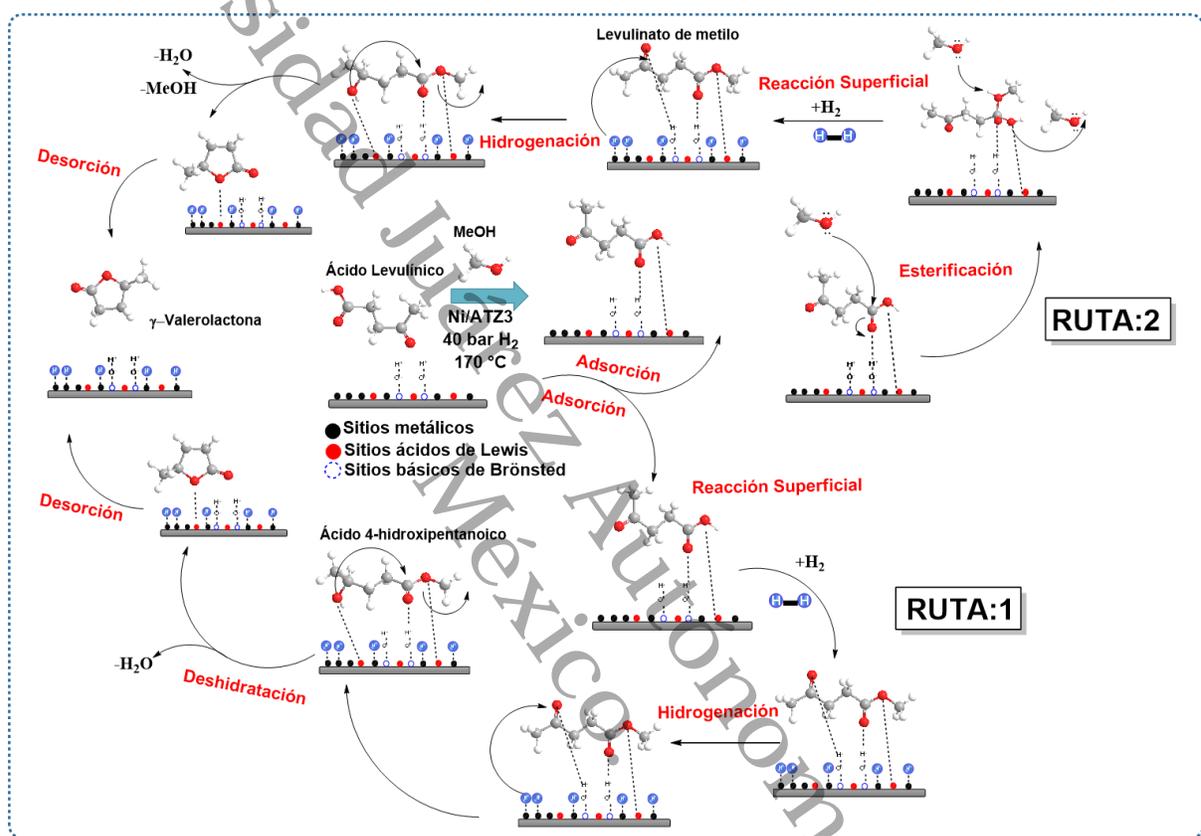
### 5.5. Mecanismo de Reacción del Ácido Levulínico a $\gamma$ -Valerolactona

Existen 3 Rutas de reacción para el rendimiento de gVL mediante de la hidrogenación de AL, cómo se mencionó en el **Esquema 15**, en el **Esquema 16** se propone un mecanismo de reacción para la formación de gVL.

El mecanismo de la Ruta 1 se lleva a cabo en la reacción superficial comenzando con adsorción del grupo hidroxilo (-OH) del ácido levulínico a través de sitios Lewis, ya que, tiene la capacidad de aceptar  $e^-$  o también se pueden existir la adsorción en grupos carboxílicos o la adsorción del grupo carbonilo del ácido carboxílico en el sitio ácido Brönsted debido a la propiedad electrofílica del carbono del carbonilo del AL o por átomos de Hidrógeno por sitios metálicos activos disociados. Como se mencionó anteriormente, cuando los sitios metálicos superficiales de  $Ni^0$  se activan generan la adsorción y disociación del  $H_2$  a partir de una ruptura homolítica para generar especies activas Hidrógeno, posteriormente, las especies de Hidrógeno activas disociadas por los sitios metálicos  $Ni^0$  hidrogenan el carbonilo  $C=O$  de la posición  $C_4$  un  $-CH_2OH$  promoviendo la formación de ácido 4-hidroxipentanoico, este intermediario se forma a temperaturas bajas. El ácido 4-hidroxipentanoico es un intermedio inestable que se esterifica y se cicla intramolecular ( del OH al  $C=O$ ) a través de un ataque nucleofílico del grupo hidroxilo formado por la hidrogenación sobre el carbono carboxílico del grupo ácido carboxílico del ácido 4-hidroxipentanoico, esta reacción se lleva a cabo a través de los sitios Lewis generando una deshidratación, perdiendo una molécula de agua de forma espontánea, y para producir la desorción de la gVL en la superficie del catalizador<sup>260</sup>.

Para la Ruta 2 se propone un mecanismo algunos sitios básicos de Brönsted disponibles en la superficie del catalizador generan la adsorción de grupo carbonilo (4-oxo) y los sitios ácidos de Lewis producen la adsorción de grupo hidroxilo (-OH). Posteriormente, se produce un ataque nucleofílico del átomo de oxígeno del alcohol sobre el carbono del carbonilo del ácido carboxílico del ácido levulínico pareciendo la esterificación a un intermediario de éster como Levulinato de Metilo (LM)<sup>261</sup>. Esta reportado que las esterificaciones son más selectivas en medios ácidos (sitios

Lewis) y de formación lenta. Los sitios metálicos superficiales de  $\text{Ni}^0$  se activan y generan la disociación del  $\text{H}_2$  homolítica, la reacción procede en donde el éster se hidrogena para producir el éster 4-hidroxipentanoato de metilo, finalmente, el 4-hidroxipentanoato de metilo se cierra por transesterificación intramolecular para producir gVL, llevando a cabo la desorción de la gVL,  $-\text{MeOH}$  y  $-\text{H}_2\text{O}$ .



**Esquema 16.** Mecanismo propuesto de formación de  $\gamma$ -Valerolactona con presión de  $\text{H}_2$ <sup>67, 254, 258, 262, 263</sup>.

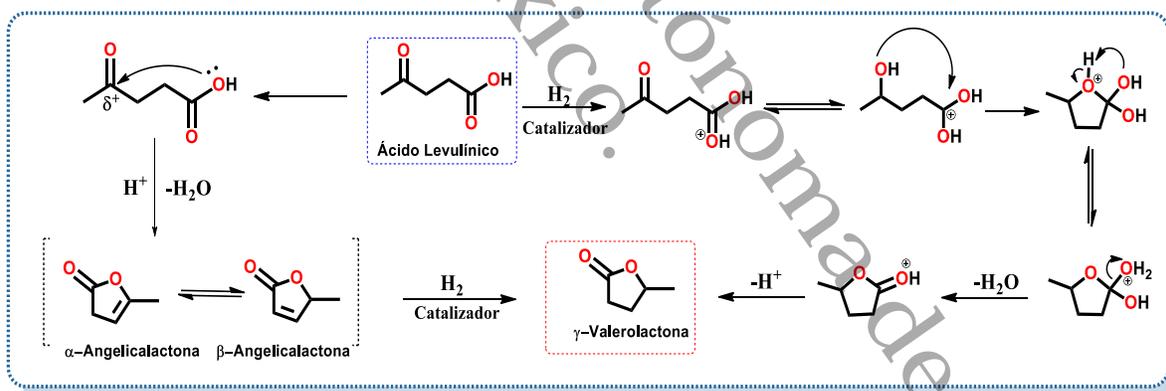
Para la Ruta 3 como se muestra en el esquema comienza con la deshidratación exotérmica del ácido levulínico debido a la cantidad de sitios ácidos de Lewis es dominante para formar Lactonas como  $\alpha$ -Angelicalactona y  $\beta$ -Angelicalactona seguida de hidrogenación para producir gVL. Esta ruta de reacción requiere una alta acidez y temperatura elevada conduciendo a rendimientos más bajos debido a la formación de coque a partir de la angélica Lactona catalizada<sup>263</sup>. Para este trabajo no se observaron estos intermediarios  $\alpha$ -Angelicalactona y  $\beta$ -Angelicalactona.





En el **Esquema 17** se observa un mecanismo para la formación de gVL de las rutas 1 y 2 como se mencionó anteriormente es la hidrogenación de AL a ácido 4-hidroxipentanoico seguido de esterificación y ciclación intramolecular para formar gVL. Para la ruta 2 el éster 4-hidroxipentanoato de metilo se cierra por transesterificación intramolecular para producir gVL la deshidratación depende de la acidez de los catalizadores y del medio de reacción.

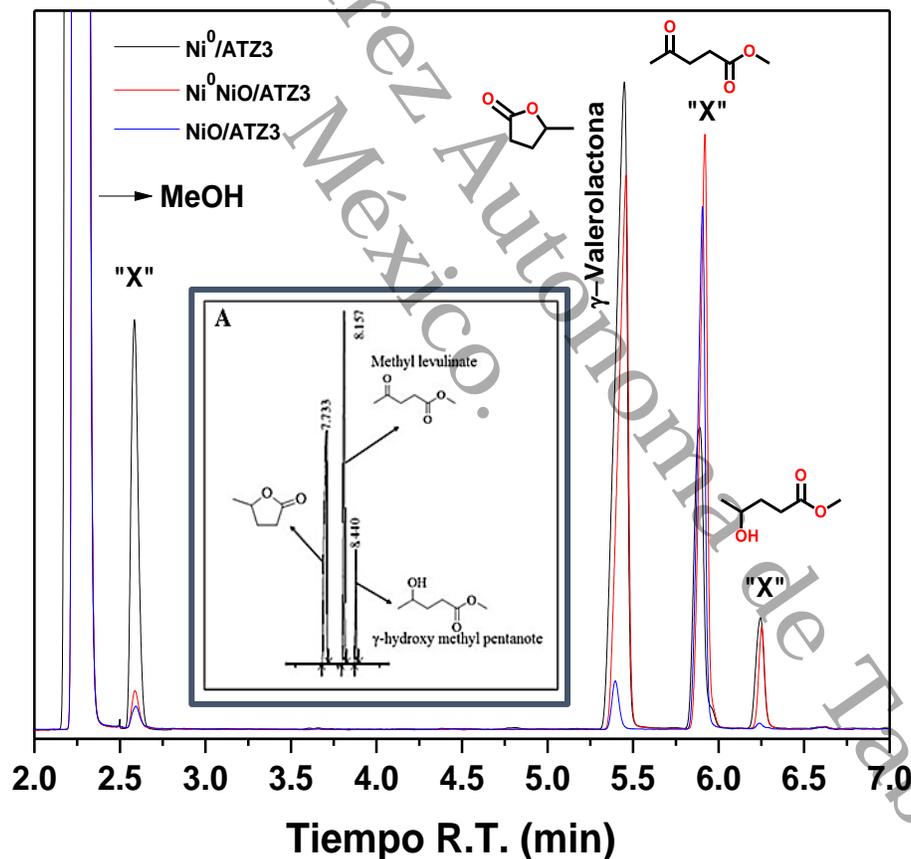
En la Ruta 3 se realizan deshidratación endotérmica catalizada por Ácido Levulínico a temperaturas de reacción superiores a 180 °C para formar  $\alpha$ -angélica Lactona por esterificación intramolecular, que posteriormente, se hidrogena del doble enlace C=C para producir gVL. A temperaturas elevadas o en presencia de sistemas catalíticos heterogéneos ácidos, se promueve la reacción de deshidratación de AL para dar  $\alpha$ -angélica Lactona, que se polimeriza fácilmente en superficies ácidas para formar coque, dando como resultado una desactivación severa del sistema catalítico heterogéneo<sup>262,264</sup>.



**Esquema 17.** Mecanismo propuesto para la formación de gVL<sup>262, 264</sup>.

### 5.6. Elucidación por RMN $H^1$ y $C^{13}$ de productos y subproductos de la conversión del Ácido Levulínico a $\gamma$ -Valerolactona

Al evaluar y analizar por Cromatografía de gases estos catalizadores monometálicos  $Ni^0/ATZ3$ ,  $Ni^0NiO/ATZ3$  y  $NiO/ATZ3$  se obtuvieron Cromatogramas con la aparición de picos en diferentes tiempos de retención, lo cual son subproductos encontrados en la **Figura 84** se pueden apreciar algunos subproductos de la reacción AL a gVL, estos intermediarios están descritos en otro Cromatograma de esta misma reacción por Gundekari *et al.* (2019) para los compuestos: metil Levulinato (T.R.:5.91 min), ácido 4-Hidroxipentanoico (T.R.:6.23 min) y gVL (T.R.:5.45 min)<sup>265</sup>. Para corroborar estos subproductos de reacción se realizaron análisis de Resonancia Magnética Nuclear RMN  $H^1$  y  $C^{13}$ .

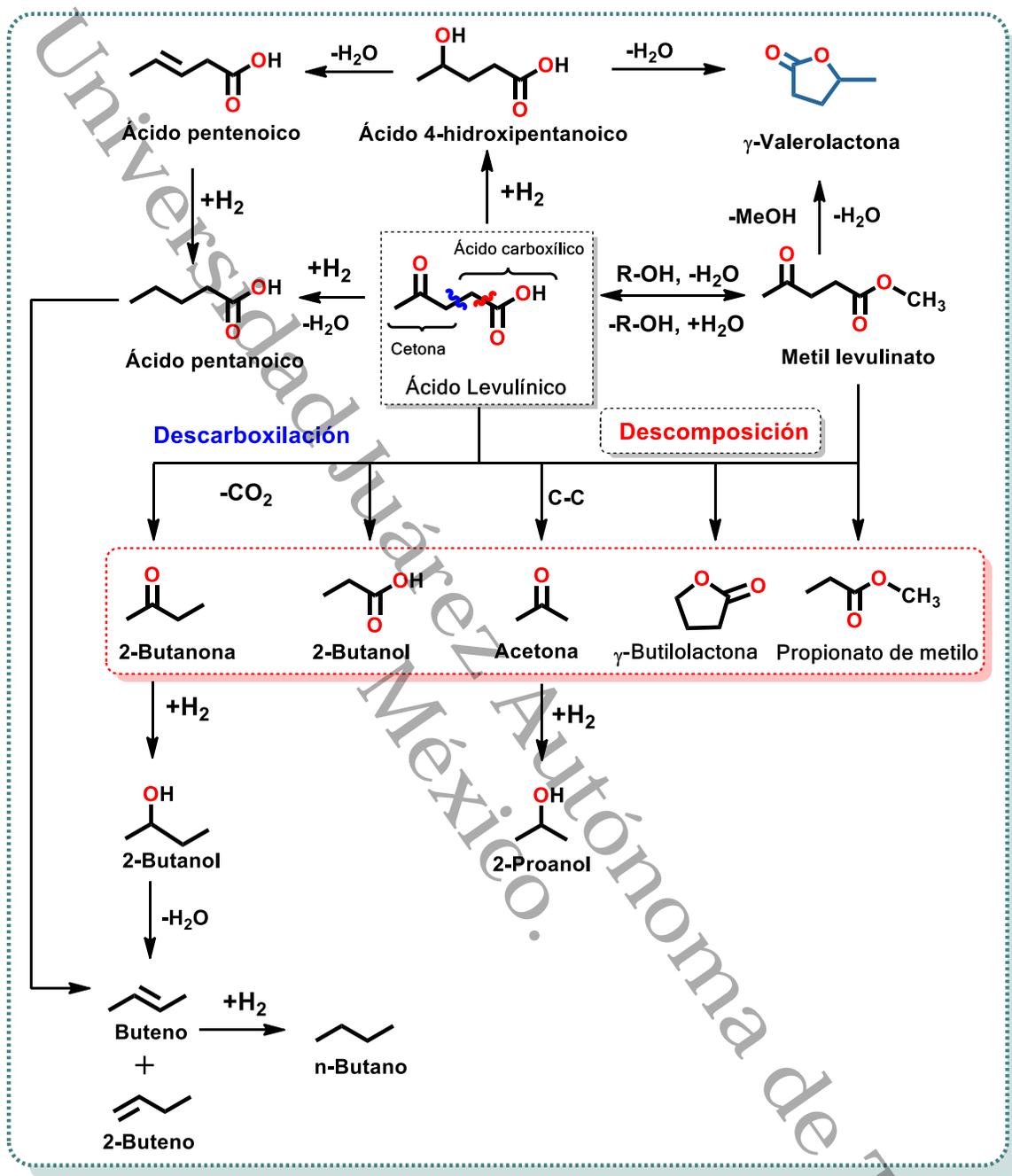


**Figura 84.** Cromatogramas de los catalizadores monometálicos de níquel a 24 horas de reacción.



En la Figura anterior se puede observar un pico con un tiempo de retención de 2.58 min, este subproducto puede producirse por la descomposición del ácido levulínico o del metil levulinato como se muestra en el **Esquema 18**. La descomposición se lleva a cabo la reacción descarboxilación como menciona Sun *et al.* (2017), esta reacción se atribuye a la fuerte acidez y sinergia el soporte con el Ni, mostrando selectividades relativamente altas para productos C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>, que se generan por la descomposición<sup>266</sup>. Sin embargo, en la **Figura 84** podemos notar que el pico representativo del metil levulinato no disminuye, en este caso, no hay descomposición del éster formado, por lo tanto, la descarboxilación se genera a través del ácido levulínico.

Esta descomposición es una desventaja para la producción de rendimientos altos de la gVL, Yoshida *et al.* (2017) menciona que puede existir una inhibición por la acumulación de carbono en el Ni por la descomposición del AL, sin embargo, se puede observar el pico de gVL, en donde los rendimientos no disminuyen, esto se debe a la resistencia que tienen la especie de aluminatos de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>267</sup>.



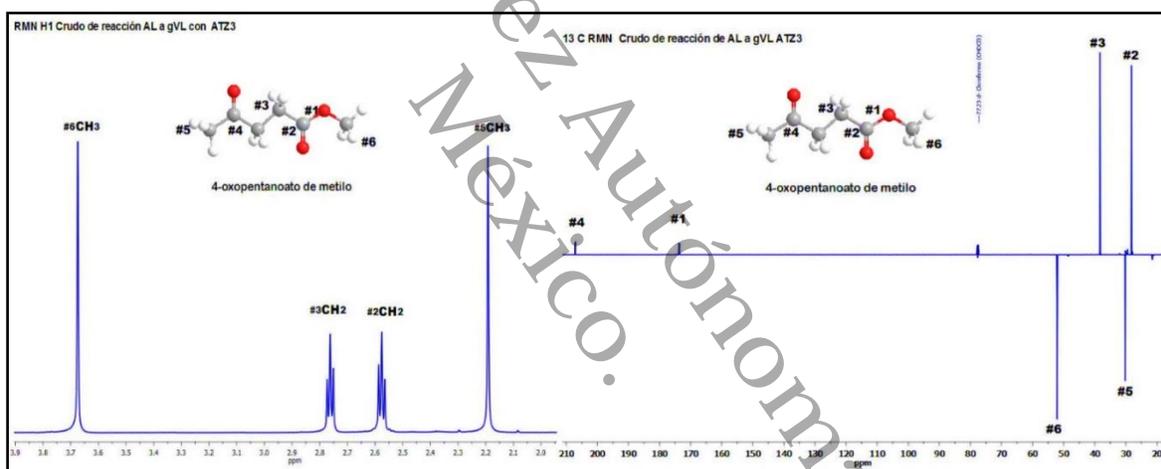
Esquema 18 Los productos generados por descomposición del AL a

gVL<sub>266,267,268,269,270, 271</sub>.



### 5.7. Analisis por RMN H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup> del crudo de reacción del AL a gVL a partir del soporte ATZ3

Se procesaron los archivos FID utilizando el programa MestReNova para identificar los productos por RMN de la hidrogenación del AL gVL generados en la evaluación, se utilizó d-Cloroformo (CDCl<sub>3</sub>). Como se describió anteriormente los sitios Lewis del soporte ATZ3 producen Levulínato de metilo, este subproductos se aprecia en los Cromatogramas de la **Figura 84** y en los RMN H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup> de la **Figura 85**. Para Levulínato de metilo (4-oxopentanoato de metilo) se encontraron todas las señales: RMN H<sup>1</sup> los tripletes de los protones (#2CH<sub>2</sub>, δ: 2.57 ppm y #3CH<sub>2</sub>, δ: 2.76ppm), los singuletes de los protones (#5CH<sub>3</sub>, δ: 2,19 ppm), (#6CH<sub>3</sub>, δ: 3.67 ppm) Levulínato de metilo: RMN C<sup>13</sup> (DEPTQ) (#1CO, δ: 173.61 ppm), (#2CH<sub>2</sub>, δ: 28.28 ppm y #3CH<sub>2</sub>, δ: 38.30 ppm), (#4CO, δ: 207.07 ppm), (#5CH<sub>3</sub>, δ: 30.16 ppm), (#6CH<sub>3</sub>, δ: 52.12 ppm).



**Figura 85.** Espectros de RMN H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup> del crudo de reacción de la conversión del AL a gVL a partir del catalizador ATZ3.



### 5.8. Analisis por RMN H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup> del crudo de reacción del AL a gVL a partir de los catalizadores monometalicos de niquel Ni<sup>0</sup>/ATZ3, Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 y NiO/ATZ3

En estos espectros se puede apreciar los subproductos de reacción de la conversión del AL a gVL, no se observan señales en los RMN de H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup> del Ácido Levulínico esto concluye que la conversión fue del 100%. Para todos los catalizadores se encontraron señales del Levulínato de metilo: RMN H<sup>1</sup> se encuentran los tripletes característicos generados por los CH<sub>2</sub> vecinales (#2CH<sub>2</sub>, δ: 2.55 ppm y #3CH<sub>2</sub>, δ: 2.78ppm), se observan singulete para los (#5CH<sub>3</sub>, δ: 2.19 ppm), (#6CH<sub>3</sub>, δ: 3.70 ppm). Para la γ-Valerolactona: RMN H<sup>1</sup> se generan la multiplicidad de los protones vecinos para (CH<sub>a</sub> δ: 1.88 ppm, CH<sub>b</sub> δ: 2.75 ppm), (CH<sub>c</sub> δ: 2.38 ppm CH<sub>d</sub> δ: 2.45 ppm y la multiplicidad de (CH, δ: 4.66 ppm), por último el doblete (CH<sub>3</sub>, δ: 1.41ppm) generado a partir de su vecino CH siguiendo la regla N+1 para RMN de H<sup>1</sup>. Confirmando estas señales por lo reportado por Tukacs *et al.* (2019) utilizando también d-Cloroformo <sup>272</sup>. En los RMN C<sup>13</sup> se aprecian las señales Levulínato de metilo: RMN C<sup>13</sup> (DEPTQ) (#1CO, δ: 173.80 ppm), (#2CH<sub>2</sub>, δ: 30.44 ppm y #3CH<sub>2</sub>, δ: 38.17 ppm), (#4CO, δ: 206.77 ppm), (#5CH<sub>3</sub>, δ: 30.44 ppm), (#6CH<sub>3</sub>, δ: 51.40 ppm). γ- Valerolactona: C<sup>13</sup> RMN (#2CO, δ= 177.80 ppm),(#3CH<sub>2</sub>, δ= 27.53 ppm y #4CH<sub>2</sub>, δ= 29.38 ppm), (#5CH, δ= 77.58 ppm), (#6CH<sub>3</sub>, δ= 20.15 ppm).

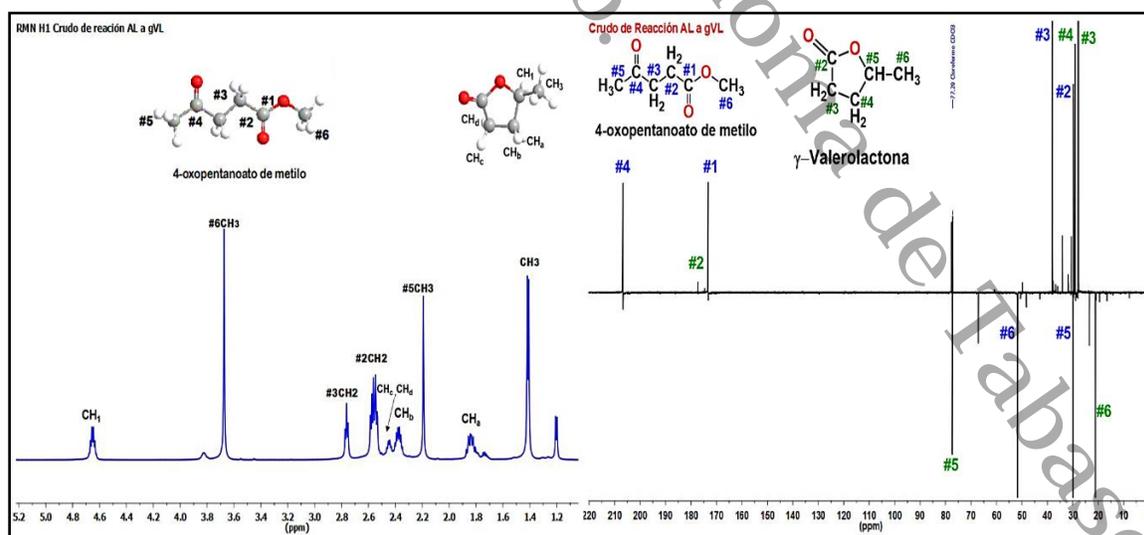


Figura 86. Espectros de RMN H<sup>1</sup> y C<sup>13</sup> del crudo de reacción de la conversión del AL a gVL a partir del catalizador Ni<sup>0</sup>/ATZ3.

Estos compuestos Levulínato de metilo y  $\gamma$ -Valerolactona aparecen en todos los RMN de los catalizadores monometálicos de las Figuras 86,87 y 88. Para la Figura 85 del catalizador  $\text{Ni}^0/\text{ATZ3}$  tiene señales más intensa de s gVL esto corrobora el 84% de rendimiento dese distinguieron algunas señales del Ácido 4-Hidroxipentanoico.

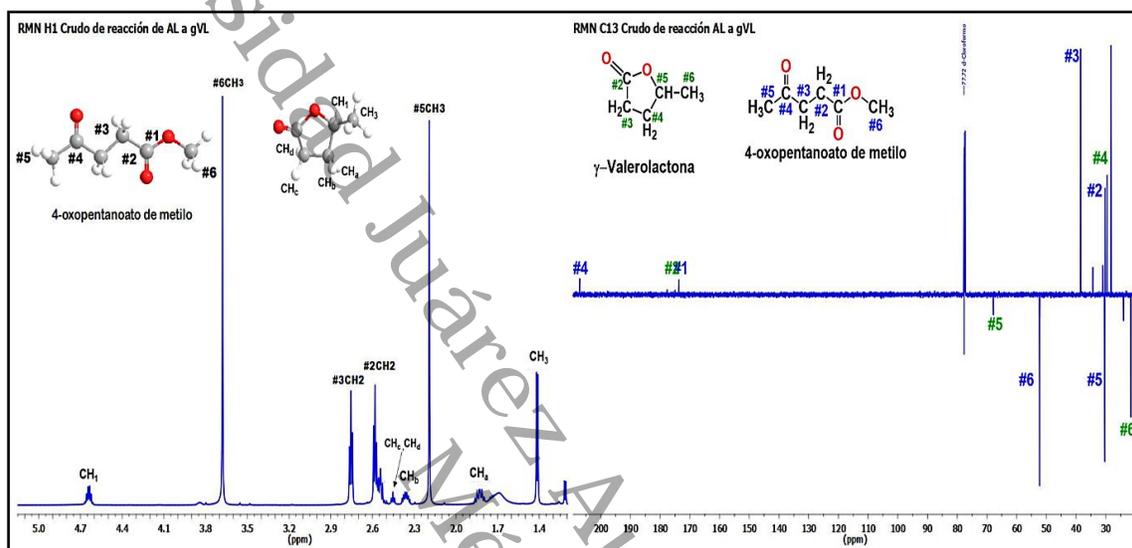


Figura 87. Espectros de RMN  $\text{H}^1$  y  $\text{C}^{13}$  del crudo de reacción de la conversión del AL a gVL a partir del catalizador  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$ .

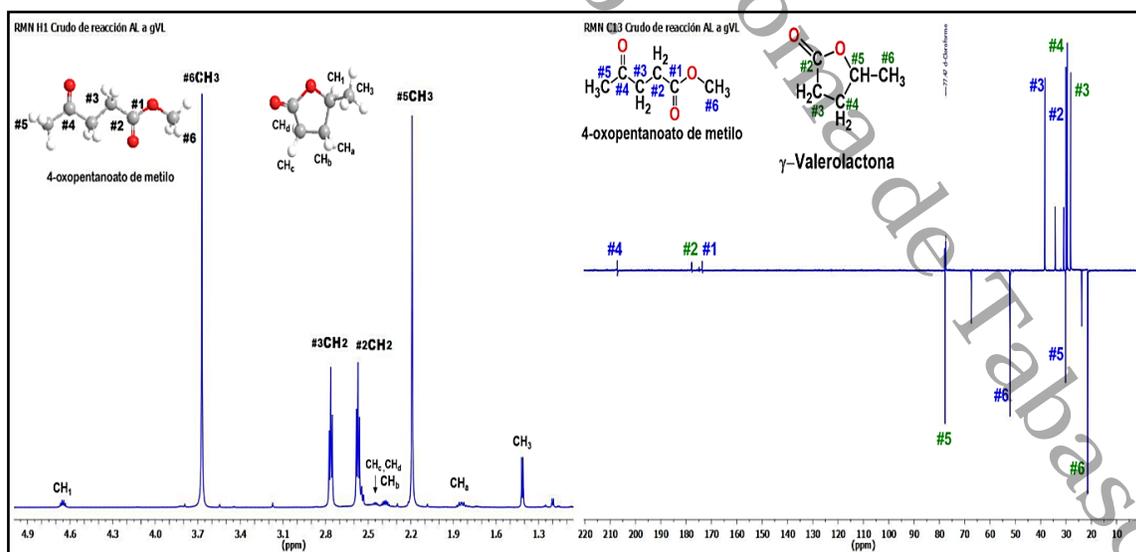


Figura 88. Espectros de RMN  $\text{H}^1$  y  $\text{C}^{13}$  del crudo de reacción de la conversión del AL a gVL a partir del catalizador  $\text{NiO}/\text{ATZ3}$ .



## VI. CONCLUSIONES





En la presente investigación se han cumplido los objetivos planteados. Se sintetizaron y se caracterizaron los soportes (ATZ), los catalizadores monometálicos (Ni/ATZ) y catalizadores bimetálicos (NiW/ATZ). Se logró una buena actividad catalítica en presencia de sitios ácidos y básicos para la conversión de monosacáridos, obteniendo moléculas de plataforma como 5-HMF a través de óxidos mixtos.

Así mismo, se analizó y estudió la importancia de los sitios ácidos, básicos y metálicos disponibles en la superficie de los catalizadores mono y bimetálicos, estos sitios determinan la selectividad y la ruta de reacción más adecuadas para obtención de buenos rendimientos de estos biocombustibles de segunda generación (2,5-Dimetilfurano y  $\gamma$ -Valerolactona) a partir de moléculas plataformas (5-HMF y ácido levulínico). A continuación, se describen a detalle los resultados obtenidos.

#### 6.1. 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF):

Se obtuvieron catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (ATZ) amorfos sintetizados por el método sol-gel con excelentes propiedades ácidas. En donde los sitios ácidos Lewis realizaron la deshidratación directa de monosacáridos en 5-HMF obteniendo rendimientos altos en 30 min.

El óxido mixto ATZ2 calcinado a 550 °C fue el catalizador más activo en la conversión de Glucosa a 5-HMF obteniendo 78.5% de rendimiento del 5-HMF. Sin embargo, el catalizador ATZ2 calcinado a 850 °C contiene la fase  $\text{ZrTiO}_4$  produciendo un rendimiento más estable de 66% de 5-HMF a 120 °C conforme pasa el tiempo.

Los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  obtuvieron rendimientos mayores a 45 a 66 % en 15 min en la conversión de Fructosa a 5-HMF esto debido a que monosacárido es más reactiva que la glucosa.

La protonación de los sitios superficiales disponibles con el disolvente polar generó sitios Brönsted durante la reacción produciendo la deshidratación del 5-HMF y obteniendo Ácido Levulínico y Ácido Fórmico con una relación equimolar.



En los RMN  $H^1$  y  $C^{13}$  se confirmaron los subproductos de la deshidratación de monosacáridos. Concluyendo que estos catalizadores tienen propiedades ácidas que son adecuadas para la producción de estas dos moléculas de plataforma 5-Hidroxi-melfurfural y Ácido Levulínico que es de suma importancia para la producción de otro biocombustible.

### 6.2. 2,5-Dimetilfurano (2,5-DMF):

Los catalizadores monometálicos con 15% de Níquel Ni/ATZ sintetizados por el método de vía húmeda (IVH) generaron mezclas de fases de níquel  $Ni^0$  y NiO, los catalizadores sintetizados por el método de suspensión (MS) presentaron solo la especie metálica de níquel ( $Ni^0$ ) en la superficie y los catalizadores sometidos en atmósfera oxidativa solo presentaron óxido de níquel NiO estas fases fueron evidenciadas por técnicas de caracterización como DRX, Uv/Vis, Raman, etc.

Estos catalizadores monometálicos sintetizados por diferentes métodos de impregnación generaron diferentes tamaños de partícula; en el método IVH el tamaño de partículas fue 10 a 19 nm y los del método MS tamaños de partículas de 5 a 9 nm esto determinado por DRX. En los análisis por TPD- $H_2$  se determinaron tamaños del cristalito metálico de 13 a 14 nm, esta propiedad de tamaño tiene efecto sobre obtención de los biocombustibles.

En las propiedades básicas determinadas por el análisis de TPD- $CO_2$  para los catalizadores monometálicos sintetizados por el método IVH, el catalizador  $Ni^0NiO/ATZ1$  contiene la mayor capacidad de adsorción,  $880 \mu molCO_2/g$ , una densidad de sitios básico de  $4.60 \mu molCO_2/m^2$ ; la menor capacidad de adsorción  $438 \mu molCO_2/g$  y una densidad de sitios básico de  $2.37 \mu molCO_2/m^2$ . En los análisis de FT-IR  $P_y$  se obtuvo solo acidez tipo Lewis NiO/ATZ3:  $160 \mu mol_{py}/g_{cat} > Ni^0NiO/ATZ3: 146 \mu mol_{py}/g_{cat} > Ni^0/ATZ3: 108 \mu mol_{py}/g_{cat}$ . Estas propiedades ácido-básico son de suma importancia para la producción de biocombustibles.

Mediante microscopía MET se encontraron partículas con forma piramidal producidas por la interacción con el níquel y el soporte formando aluminatos de níquel  $NiAl_2O_4$  en solo sitios tetraédricos y octaédricos. Los espectros XPS también



mostraron señales de las interacciones que tuvo el níquel con el soporte destacando las señales de  $\text{Ni}^0$  metálico, Hidróxido de níquel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , Óxido de níquel  $\text{NiO}$  y Aluminatos de níquel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  en el caso de los catalizadores  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$ ,  $\text{Ni}^0/\text{ATZ3}$  y  $\text{NiO}/\text{ATZ3}$ . Así mismo se determinó el porcentaje de especies  $\text{Ni}^0$  y  $\text{Ni}^{2+}$  que son de suma importancia.

En la conversión de 5-HMF para la producción del 2,5-DMF la adición de un estándar interno como el Dodecano ayudó a equilibrar el balance de masa en la reacción química.

Los catalizadores monometálicos con mezclas de fase  $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$  mostraron una buena actividad en la conversión de 5-HMF a 2,5-DMF en presencia de un donador de hidrógeno como  $\text{HCOOH}$  obteniendo 46 % de rendimiento en 24 h que con otras especies de Níquel.

El efecto de carga del Níquel proporciona mejores rendimientos de 2,5-DMF, como el catalizador monometálico de 10% $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$  produce 21% de rendimiento 2,5-DMF mientras la carga aumenta a 15% $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$  produce un 46% de rendimiento de 2,5-DMF, esto se debe a que el aumento de carga genera más especies ( $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), sitios (ácido-base y metálicos) y tamaños de partículas que beneficia la actividad catalítica

El efecto de la cantidad de  $\text{H}_2$  disponible se determinó con agente de sacrificio como el ácido fórmico e isopropanol en donde el ácido fórmico fue el mejor candidato como donador de hidrógeno porque proporciona más moléculas de hidrógeno ( $3\text{H}_2$ ) comparándolo con isopropanol. En este punto los sitios ácidos-básicos y metálicos disponibles generaron reacciones de esterificación e hidrogenación, por lo tanto, catalizador monometálico 15% $\text{Ni}^0\text{NiO}/\text{ATZ3}$  generó un 46% de rendimiento de 2,5-DMF. En los espectros de RMN  $\text{H}^1$  y  $\text{C}^{13}$  se identificaron subproductos no deseados que son consecuentes de las rutas de reacción.

El efecto de los sitios ácidos-básicos y metálicos activos presentes en la superficie del catalizador juegan un papel muy importante debido a que estos sitios indican la ruta de reacción más selectividad para el 2,5-DMF. En las reacciones con presión



H<sub>2</sub> el catalizador 15%Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 contiene más especies de níquel (Ni<sup>0</sup>, Ni<sup>2+</sup>), lo que genera más sitios ácidos-básicos y metálicos activos que llevaron a cabo la ruta más lenta con hidrogenación selectiva del 2,5-DMF produciendo 41% de rendimiento en 3 h de reacción. También se evaluó un catalizador bimetalico 15%Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 aquí se generó un 20% de rendimiento de 2,5-DMF por la deficiencia de sitios metálicos al impregnar el tungsteno.

Con base en los resultados de las reacciones con presión de H<sub>2</sub>, se concluyó que los rendimientos disminuyen debido a que la reacción de hidrogenación continúa, produciendo el 2,5-Dimetiltetrahidrofurano (DMTHF) y disminuyendo el rendimiento del 2,5-DMF. Sin embargo este producto DMTHF puede usarse como aditivo para combustibles.

### 6.3. $\gamma$ -Valerolactona:

Los catalizadores monometálicos de níquel pueden usarse para reacciones de hidrogenación y deshidratación del ácido levulínico (AL) a  $\gamma$ -valerolactona (gVL), estos catalizadores monometálicos 15%Ni<sup>0</sup>/ATZ3 sintetizados por el método de suspensión y calcinados a 400 °C obtuvieron excelentes rendimientos de 84% de  $\gamma$ -valerolactona en 24 h de reacción. Al impregnar 2.5% de Tungsteno en el catalizador monometálico 15%Ni<sup>0</sup>/ATZ3 se mejoraron las propiedades fisicoquímicas existiendo una sinergia entre ellos para la conversión de AL a gVL obteniendo 91% de rendimiento del biocombustible de segunda generación.

La combinación de sitios metálicos activos y sitios ácidos-básicos contribuyeron en la producción de gVL. El catalizador 15%Ni<sup>0</sup>/ATZ3 contiene menos especies metálicas (6.3%) que el catalizador 15%Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3 (9.2 %). Para la reacción de 2,5-DMF este catalizador generó menos rendimientos que el catalizador 15%Ni<sup>0</sup>NiO/ATZ3, sin embargo, para la producción de gVL con presión de H<sub>2</sub> fue el doble a 4 Mpa generando que el catalizador 15% Ni<sup>0</sup>/ATZ3 reduzca in situ a las especies de Ni<sup>2+</sup> parcialmente o permanentemente, por efecto spillover produciendo así rendimientos más altos .



El catalizador ATZ3 contiene más sitios ácidos de Lewis produciendo solo la esterificación del ácido levulínico a levulinato de metilo. En el catalizador NiO/ATZ3 se reducen muy pocas especies de  $\text{Ni}^{2+}$  obteniendo 4.47% de rendimiento de gVL. Concluyendo que los sitios metálicos son de suma importancia para la producción de  $\gamma$ -Valerolactona.

Para elucidar bien los subproductos de reacción se realizaron análisis de RMN  $\text{H}^1$  y  $\text{C}^{13}$  para corroborar los intermediarios de reacción llegando a la conclusión que se lleva a cabo la esterificación del ácido levulínico para producir levulinato de metilo que posteriormente se hidrogena el sustituyente oxo ( $\text{C}=\text{O}$ ) del éster formado, que finalmente se deshidrata para ciclarse de forma intramolecular para generar la  $\gamma$ -valerolactona.

En conclusión final, la relación porcentual y la carga metálica de impregnación presente en los catalizadores limitan la cantidad de sitios activos (ácidos, básicos y metálicos) que son de suma importancia en las reacciones, así mismo, las distintas especies de níquel ( $\text{Ni}^0$  y  $\text{NiO}$ ) y los tamaños de partículas presentes en estos catalizadores se relacionan con esta importante variable mencionada y son necesarias para la obtención rendimientos altos de moléculas plataformas (5-HMF y AL) y biocombustibles de segunda generación.



## VII. REFERENCIAS

- (1) Cabello, C.; Rincón, S.; Zepeda, A. Catalizadores Heterogéneos Utilizados Para La Obtención de Biodiesel. *Afinidad* **2017**, *74* (577).
- (2) Maciel, C. Á. *Biocombustibles: Desarrollo Histórico-Tecnológico*; Mercados actuales y comercio internacional. UNAM, México, DF [Documento en línea]. Disponible: <http://www.economia.unam.mx/publicaciones/economia/pdfs/39/04carlosalvares.pdf>, 2016.
- (3) Mat Aron, N. S.; Khoo, K. S.; Chew, K. W.; Show, P. L.; Chen, W.; Nguyen, T. H. P. Sustainability of the Four Generations of Biofuels – A Review. *Int J Energy Res* **2020**, *44* (12), 9266–9282. <https://doi.org/10.1002/er.5557>.
- (4) Dahman, Y.; Syed, K.; Begum, S.; Roy, P.; Mohtasebi, B. Biofuels. In *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy*; Elsevier, 2019; pp 277–325. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102426-3.00014-X>.
- (5) Ge, X.; Chang, C.; Zhang, L.; Cui, S.; Luo, X.; Hu, S.; Qin, Y.; Li, Y. Conversion of Lignocellulosic Biomass Into Platform Chemicals for Biobased Polyurethane Application. In *Advances in Bioenergy*; Elsevier, 2018; Vol. 3, pp 161–213. <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2018.03.002>.
- (6) Wang, S.; Dai, G.; Ru, B.; Zhao, Y.; Wang, X.; Xiao, G.; Luo, Z. Influence of Torrefaction on the Characteristics and Pyrolysis Behavior of Cellulose. *Energy* **2017**, *120*, 864–871. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.135>.
- (7) Wang, T.; Nolte, M. W.; Shanks, B. H. Catalytic Dehydration of C<sub>6</sub> Carbohydrates for the Production of Hydroxymethylfurfural (HMF) as a Versatile Platform Chemical. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 548–572. <https://doi.org/10.1039/C3GC41365A>.
- (8) Isikgor, F. H.; Becer, C. R. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for the Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (25), 4497–4559. <https://doi.org/10.1039/C5PY00263J>.
- (9) Radziuk, D.; Möhwald, H. Ultrasonically Treated Liquid Interfaces for Progress in Cleaning and Separation Processes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (1), 21–46. <https://doi.org/10.1039/C5CP05142H>.



- (10) Srivastava, S.; Jadeja, G. C.; Parikh, J. Synergism Studies on Alumina-Supported Copper-Nickel Catalysts towards Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural Hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2017**, *426*, 244–256. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.11.023>.
- (11) Xia, H.; Hu, H.; Xu, S.; Xiao, K.; Zuo, S. Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfural over Fe/ $\beta$  Zeolites with Extra-Framework Isolated Fe Species in a Biphasic Reaction System. *Biomass and Bioenergy* **2018**, *108*, 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.007>.
- (12) Werpy, T.; Petersen, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*; DOE/GO-102004-1992; National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2004. <https://doi.org/10.2172/15008859>.
- (13) Qian, Y.; Zhu, L.; Wang, Y.; Lu, X. Recent Progress in the Development of Biofuel 2,5-Dimethylfuran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *41*, 633–646. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.085>.
- (14) Obregón, I.; Gandarias, I.; Ocio, A.; García-García, I.; Alvarez de Eulate, N.; Arias, P. L. Structure-Activity Relationships of Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for  $\gamma$ -Valerolactone Conversion to 2-Methyltetrahydrofuran. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *210*, 328–341. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.006>.
- (15) Saha, B.; M. Abu-Omar, M. Advances in 5-Hydroxymethylfurfural Production from Biomass in Biphasic Solvents. *Green Chemistry* **2014**, *16* (1), 24–38. <https://doi.org/10.1039/C3GC41324A>.
- (16) Bozell, J. J.; Petersen, G. R. Technology Development for the Production of Biobased Products from Biorefinery Carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” Revisited. *Green Chem.* **2010**, *12* (4), 539. <https://doi.org/10.1039/b922014c>.
- (17) Martínez, N. I. V. Obtención de 5-hidroxmetilfurfural a partir de glucosa proveniente de licores de corteza de pino y eucalipto, utilizando catalizadores sólidos en medio acuosos. 106.



- (18) Guo, F.; Fang, Z.; Xu, C. C.; Smith, R. L. Solid Acid Mediated Hydrolysis of Biomass for Producing Biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, 38 (5), 672–690. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.04.001>.
- (19) Li, H.; Yang, S.; Riisager, A.; Pandey, A.; Sangwan, R. S.; Saravanamurugan, S.; Luque, R. Zeolite and Zeotype-Catalysed Transformations of Biofuranic Compounds. *Green Chem.* **2016**, 18 (21), 5701–5735. <https://doi.org/10.1039/C6GC02415G>.
- (20) Zhang, T.; Fan, W.; Li, W.; Xu, Z.; Xin, H.; Su, M.; Lu, Y.; Ma, L. One-Pot Conversion of Carbohydrates into 5-(Hydroxymethyl)Furfural Using Heterogeneous Lewis-Acid and Brønsted-Acid Catalysts. *Energy Technology* **2017**, 5 (5), 747–755. <https://doi.org/10.1002/ente.201600492>.
- (21) Zhao, Y.; Wang, S.; Lin, H.; Chen, J.; Xu, H. Influence of a Lewis Acid and a Brønsted Acid on the Conversion of Microcrystalline Cellulose into 5-Hydroxymethylfurfural in a Single-Phase Reaction System of Water and 1,2-Dimethoxyethane. *RSC Advances* **2018**, 8 (13), 7235–7242. <https://doi.org/10.1039/C7RA13387A>.
- (22) Lin, H.; Chen, J.; Zhao, Y.; Wang, S. Conversion of C<sub>5</sub> Carbohydrates into Furfural Catalyzed by SO<sub>3</sub> H-Functionalized Ionic Liquid in Renewable  $\gamma$ -Valerolactone. *Energy & Fuels* **2017**, 31 (4), 3929–3934. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01975>.
- (23) Nguyen, C. V.; Lewis, D.; Chen, W.-H.; Huang, H.-W.; AlOthman, Z. A.; Yamauchi, Y.; Wu, K. C.-W. Combined Treatments for Producing 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) from Lignocellulosic Biomass. *Catalysis Today* **2016**, 278, 344–349. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.022>.
- (24) Okano, T.; Qiao, K.; Bao, Q.; Tomida, D.; Hagiwara, H.; Yokoyama, C. Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in an Aqueous Acetonitrile Biphasic System in the Presence of Acidic Ionic Liquids. *Applied Catalysis A: General* **2013**, 451, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.004>.





- (25) Eminov, S.; Filippousi, P.; Brandt, A.; Wilton-Ely, J.; Hallett, J. Direct Catalytic Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Ionic Liquids. *Inorganics* **2016**, *4* (4), 32. <https://doi.org/10.3390/inorganics4040032>.
- (26) Zhou, C.; Zhao, J.; Yagoub, A. E. A.; Ma, H.; Yu, X.; Hu, J.; Bao, X.; Liu, S. Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural in Different Solvents and Catalysts: Reaction Kinetics and Mechanism. *Egyptian Journal of Petroleum* **2017**, *26* (2), 477–487. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.07.005>.
- (27) Wang, F.; Shi, A.-W.; Qin, X.-X.; Liu, C.-L.; Dong, W.-S. Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural by Rare Earth Metal Trifluoromethanesulfonates in Organic Solvents. *Carbohydrate Research* **2011**, *346* (7), 982–985. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.03.009>.
- (28) Tao, F.-R.; Zhuang, C.; Cui, Y.-Z.; Xu, J. Dehydration of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural in SO<sub>3</sub>H-Functionalized Ionic Liquids. *Chinese Chemical Letters* **2014**, *25* (5), 757–761. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2014.01.044>.
- (29) Binder, J. B.; Raines, R. T. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (5), 1979–1985. <https://doi.org/10.1021/ja808537j>.
- (30) Fan, G.; Wang, Y.; Hu, Z.; Yan, J.; Li, J.; Song, G. Synthesis of 5-Hydroxymethyl Furfural from Cellulose via a Two-Step Process in Polar Aprotic Solvent. *Carbohydrate Polymers* **2018**, *200*, 529–535. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.043>.
- (31) Wang, J.; Ren, J.; Liu, X.; Xi, J.; Xia, Q.; Zu, Y.; Lu, G.; Wang, Y. Direct Conversion of Carbohydrates to 5-Hydroxymethylfurfural Using Sn-Mont Catalyst. *Green Chemistry* **2012**, *14* (9), 2506. <https://doi.org/10.1039/c2gc35699f>.
- (32) Xue, Z.; Ma, M.-G.; Li, Z.; Mu, T. Advances in Conversion of Glucose and Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural over Heterogeneous Catalysts. 20.
- (33) Mukherjee, A.; Dumont, M.-J.; Raghavan, V. Review: Sustainable Production of Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid: Challenges and Opportunities.



- Biomass and Bioenergy* **2015**, *72*, 143–183.  
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.11.007>.
- (34) Lin, H.; Xiong, Q.; Zhao, Y.; Chen, J.; Wang, S. Conversion of Carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural in a Green Reaction System of CO<sub>2</sub> -Water-Isopropanol. *AIChE Journal* **2017**, *63* (1), 257–265.  
<https://doi.org/10.1002/aic.15550>.
- (35) Atanda, L.; Konarova, M.; Ma, Q.; Mukundan, S.; Shrotri, A.; Beltramini, J. High Yield Conversion of Cellulosic Biomass into 5-Hydroxymethylfurfural and a Study of the Reaction Kinetics of Cellulose to HMF Conversion in a Biphasic System. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6* (16), 6257–6266.  
<https://doi.org/10.1039/C6CY00820H>.
- (36) Atanda, L.; Silahua, A.; Mukundan, S.; Shrotri, A.; Torres-Torres, G.; Beltramini, J. Catalytic Behaviour of TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> Binary Oxide Synthesized by Sol- Gel Process for Glucose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural. 9.
- (37) Yu, I. K. M.; Tsang, D. C. W.; Chen, S. S.; Wang, L.; Hunt, A. J.; Sherwood, J.; De Oliveira Vigier, K.; Jérôme, F.; Ok, Y. S.; Poon, C. S. Polar Aprotic Solvent-Water Mixture as the Medium for Catalytic Production of Hydroxymethylfurfural (HMF) from Bread Waste. *Bioresource Technology* **2017**, *245*, 456–462. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.170>.
- (38) Zhang, W.; Zhu, Y.; Xu, H.; Gaborieau, M.; Huang, J.; Jiang, Y. Glucose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural on Zirconia: Tuning Surface Sites by Calcination Temperatures. *Catalysis Today* **2018**.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.002>.
- (39) Jiménez-Morales, I.; Santamaría-González, J.; Jiménez-López, A.; Maireles-Torres, P. Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural on Zirconium Containing Mesoporous MCM-41 Silica Catalysts. *Fuel* **2014**, *118*, 265–271.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.079>.
- (40) Lopes, M.; Dussan, K.; Leahy, J. J.; da Silva, V. T. Conversion of d -Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Promoted Sulphated Tin Oxide as Catalyst. *Catalysis Today* **2017**, *279*, 233–243.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.030>.



- (41) Marianou, A. A.; Michailof, C. M.; Pineda, A.; Iliopoulou, E. F.; Triantafyllidis, K. S.; Lappas, A. A. Effect of Lewis and Brønsted Acidity on Glucose Conversion to 5-HMF and Lactic Acid in Aqueous and Organic Media. *Applied Catalysis A: General* **2018**, *555*, 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.029>.
- (42) Feng, Y.; Zuo, M.; Wang, T.; Jia, W.; Zhao, X.; Zeng, X.; Sun, Y.; Tang, X.; Lei, T.; Lin, L. Efficient Synthesis of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural with  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  Modified  $\text{H}^+$  Zeolites in Different Solvent Systems. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2019**, *96*, 431–438. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.12.013>.
- (43) Torres-Olea, B.; Mérida-Morales, S.; García-Sancho, C.; Cecilia, J. A.; Maireles-Torres, P. Catalytic Activity of Mixed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  Oxides for Glucose Conversion into 5-Hydroxymethylfurfural. *Catalysts* **2020**, *10* (8), 878. <https://doi.org/10.3390/catal10080878>.
- (44) Silahua-Pavón, A. A.; Espinosa-González, C. G.; Ortiz-Chi, F.; Pacheco-Sosa, J. G.; Pérez-Vidal, H.; Arévalo-Pérez, J. C.; Godavarthi, S.; Torres-Torres, J. G. Production of 5-HMF from Glucose Using  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  Catalysts: Effect of the Sol-Gel Synthesis Additive. *Catalysis Communications* **2019**, *129*, 105723. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105723>.
- (45) Córdova-Pérez, G. E.; Torres-Torres, G.; Ortiz-Chi, F.; Godavarthi, S.; Silahua-Pavón, A. A.; Izquierdo-Colorado, A.; Da Costa, P.; Hernández-Como, N.; Aleman, M.; Espinosa-González, C. G. Effect of Acid-Basic Sites Ratio on the Catalytic Activity to Obtain 5-HMF from Glucose Using  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-W}$  Catalysts. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (45), 12854–12864. <https://doi.org/10.1002/slct.201802607>.
- (46) Guo, D.; Liu, X.; Cheng, F.; Zhao, W.; Wen, S.; Xiang, Y.; Xu, Q.; Yu, N.; Yin, D. Selective Hydrogenolysis of 5-Hydroxymethylfurfural to Produce Biofuel 2, 5-Dimethylfuran over  $\text{Ni/ZSM-5}$  Catalysts. *Fuel* **2020**, *274*, 117853. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117853>.
- (47) Chen, S.; Ciotonea, C.; Ungureanu, A.; Dumitriu, E.; Catrinescu, C.; Wojcieszak, R.; Dumeignil, F.; Royer, S. Preparation of Nickel (Oxide)



- Nanoparticles Confined in the Secondary Pore Network of Mesoporous Scaffolds Using Melt Infiltration. *Catalysis Today* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.064>.
- (48) Kong, X.; Zhu, Y.; Zheng, H.; Dong, F.; Zhu, Y.; Li, Y. Switchable Synthesis of 2,5-Dimethylfuran and 2,5-Dihydroxymethyltetrahydrofuran from 5-Hydroxymethylfurfural over Raney Ni Catalyst. *RSC Advances* **26**.
- (49) Siddiqui, N.; Roy, A. S.; Goyal, R.; Khatun, R.; Pendem, C.; Chokkapu, A. N.; Bordoloi, A.; Bal, R. Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5 Dimethylfuran over Nickel Supported Tungsten Oxide Nanostructured Catalyst. *Sustainable Energy Fuels* **2018**, *2* (1), 191–198. <https://doi.org/10.1039/C7SE00363C>.
- (50) Huang, Y.-B.; Chen, M.-Y.; Yan, L.; Guo, Q.-X.; Fu, Y. Nickel-Tungsten Carbide Catalysts for the Production of 2,5-Dimethylfuran from Biomass-Derived Molecules. *ChemSusChem* **2014**, *7* (4), 1068–1072. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301356>.
- (51) Zhu, C.; Liu, Q.; Li, D.; Wang, H.; Zhang, C.; Cui, C.; Chen, L.; Cai, C.; Ma, L. Selective Hydrodeoxygenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran over Ni Supported on Zirconium Phosphate Catalysts. *ACS Omega* **2018**, *3* (7), 7407–7417. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00609>.
- (52) Kong, X.; Zhu, Y.; Zheng, H.; Li, X.; Zhu, Y.; Li, Y.-W. Ni Nanoparticles Inlaid Nickel Phyllosilicate as a Metal–Acid Bifunctional Catalyst for Low-Temperature Hydrogenolysis Reactions. *ACS Catal.* **2015**, *5* (10), 5914–5920. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01080>.
- (53) Kong, X.; Zheng, R.; Zhu, Y.; Ding, G.; Zhu, Y.; Li, Y.-W. Rational Design of Ni-Based Catalysts Derived from Hydrotalcite for Selective Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Green Chem.* **2015**, *17* (4), 2504–2514. <https://doi.org/10.1039/C5GC00062A>.
- (54) Fulajtárová, K.; Hronec, M.; Liptaj, T. Catalytic Hydrogenation of Condensation Product of Furfural with Cyclopentanone Using Molecular Hydrogen and Formic Acid as Hydrogen Donor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2016**, *6*.



- (55) Yang, P.; Xia, Q.; Liu, X.; Wang, Y. Catalytic Transfer Hydrogenation/Hydrogenolysis of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran over Ni-Co/C Catalyst. *Fuel* **2017**, *187*, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.026>.
- (56) Han, W.; Tang, M.; Li, J.; Li, X.; Wang, J.; Zhou, L.; Yang, Y.; Wang, Y.; Ge, H. Selective Hydrogenolysis of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran Catalyzed by Ordered Mesoporous Alumina Supported Nickel-Molybdenum Sulfide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *268*, 118748. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118748>.
- (57) Jae, J.; Zheng, W.; Lobo, R. F.; Vlachos, D. G. Production of Dimethylfuran from Hydroxymethylfurfural through Catalytic Transfer Hydrogenation with Ruthenium Supported on Carbon. *ChemSusChem* **2013**, *6* (7), 1158–1162. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300288>.
- (58) Kumaravel, S.; Thiripuranthagan, S.; Radhakrishnan, R.; Erusappan, E.; Durai, M.; Devarajan, A.; Mukannan, A. Liquid Phase Esterification of Levulinic Acid into Ethyl Levulinate Over Sulphobenzylated Nanoporous Al-SBA-15 Catalyst. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *13*.
- (59) Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. Gamma-Valerolactone, a Sustainable Platform Molecule Derived from Lignocellulosic Biomass. *Green Chemistry* **2013**, *12*.
- (60) Yu, Z.; Lu, X.; Xiong, J.; Ji, N. Transformation of Levulinic Acid to Valeric Biofuels: A Review on Heterogeneous Bifunctional Catalytic Systems. *ChemSusChem* **2019**, *12* (17), 3915–3930. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901522>.
- (61) Yan, K.; Yang, Y.; Chai, J.; Lu, Y. Catalytic Reactions of Gamma-Valerolactone: A Platform to Fuels and Value-Added Chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *179*, 292–304. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.030>.
- (62) Fang, S.; Cui, Z.; Zhu, Y.; Wang, C.; Bai, J.; Zhang, X.; Xu, Y.; Liu, Q.; Chen, L.; Zhang, Q.; Ma, L. In Situ Synthesis of Biomass-Derived Ni/C Catalyst by Self-Reduction for the Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone.



- Journal of Energy Chemistry* **2019**, *37*, 204–214.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.03.021>.
- (63) Hengst, K.; Schubert, M.; Carvalho, H. W. P.; Lu, C.; Kleist, W.; Grunwaldt, J.-D. Synthesis of  $\gamma$ -Valerolactone by Hydrogenation of Levulinic Acid over Supported Nickel Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *502*, 18–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.007>.
- (64) Peddakasu, G. B.; Velisoju, V. K.; Kandula, M.; Gutta, N.; VR Chary, K.; Akula, V. Role of Group V Elements on the Hydrogenation Activity of Ni/TiO<sub>2</sub> Catalyst for the Vapour Phase Conversion of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone. *Catalysis Today* **2019**, *325*, 68–72.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.019>.
- (65) Sakakibara, K.; Endo, K.; Osawa, T. Facile Synthesis of  $\gamma$ -Valerolactone by Transfer Hydrogenation of Methyl Levulinate and Levulinic Acid over Ni/ZrO<sub>2</sub>. *Catalysis Communications* **2019**, *125*, 52–55.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.03.021>.
- (66) Gundeboina, R.; Gadasandula, S.; Velisoju, V. K.; Gutta, N.; Kotha, L. R.; Aytam, H. P. Ni-Al-Ti Hydrotalcite Based Catalyst for the Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone. *ChemistrySelect* **2019**, *4* (1), 202–210.  
<https://doi.org/10.1002/slct.201803407>.
- (67) Song, S.; Yao, S.; Cao, J.; Di, L.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L. Heterostructured Ni/NiO Composite as a Robust Catalyst for the Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *217*, 115–124.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.073>.
- (68) Singh, H.; Iyengar, N.; Yadav, R.; Rai, A.; Sinha, A. K. Facile Conversion of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone Using a High Surface Area Magnetically Separable Ni/NiO Catalyst. *Sustainable Energy Fuels* **2018**, *2* (8), 1699–1706.  
<https://doi.org/10.1039/C8SE00274F>.
- (69) Kumar, V. V.; Naresh, G.; Sudhakar, M.; Anjaneyulu, C.; Bhargava, S. K.; Tardio, J.; Reddy, V. K.; Padmasri, A. H.; Venugopal, A. An Investigation on the Influence of Support Type for Ni Catalysed Vapour Phase Hydrogenation



- of Aqueous Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone. *RSC Adv.* **2016**, 6 (12), 9872–9879. <https://doi.org/10.1039/C5RA24199E>.
- (70) Shimizu, K.; Kanno, S.; Kon, K. Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone by Ni and MoO<sub>x</sub> Co-Loaded Carbon Catalysts. *Green Chem.* **2014**, 16 (8), 3899–3903. <https://doi.org/10.1039/C4GC00735B>.
- (71) Yoshida, R.; Sun, D.; Yamada, Y.; Sato, S.; Hutchings, G. J. Vapor-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone over Cu-Ni Bimetallic Catalysts. *Catalysis Communications* **2017**, 97, 79–82. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.018>.
- (72) Fang, C.; Kuboon, S.; Khemthong, P.; Butburee, T.; Chakthranont, P.; Itthibenchapong, V.; Kasamechonchung, P.; Witoon, T.; Faungnawakij, K. Highly Dispersed Ni Cu Nanoparticles on SBA-15 for Selective Hydrogenation of Methyl Levulinate to  $\gamma$ -Valerolactone. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, 45 (45), 24054–24065. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.272>.
- (73) Sol-gel <http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm> (accessed Dec 11, 2017).
- (74) Bibliotecas, D. N. de; Carballo Suárez, L. M.; Carballo Suárez, L. M.; Carballo Suárez, L. M. *Repositorio institucional UN*; Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería: Bogotá, 2002.
- (75) Dumont, M. R.; Nunes, E. H. M.; Vasconcelos, W. L. Use of a Design-of-Experiments Approach for Preparing Ceria–Zirconia–Alumina Samples by Sol–Gel Process. *Ceramics International* **2016**, 42 (8), 9488–9495. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.021>.
- (76) Yao, Y.; Liu, B.; Xiao, J.; Zhou, K.; Su, J.; Paixão, J. A. Heterogeneous Precipitation Derrived Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Composite. *Materials Today: Proceedings* **2015**, 2 (1), 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.050>.
- (77) Yao, Y.; Liu, B.; Xiao, J.; Zhou, K.; Su, J.; Paixão, J. A. Heterogeneous Precipitation Derrived Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Composite. *Materials Today: Proceedings* **2015**, 2 (1), 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.050>.



- (78) Ilatovskaia, M.; Savinykh, G.; Fabrichnaya, O. Thermodynamic Description of the  $ZrO_2$ - $TiO_2$ - $Al_2O_3$  System Based on Experimental Data. *Journal of the European Ceramic Society* **2017**, *37* (10), 3461–3469. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.064>.
- (79) Chaudhary, M.; Shen, P.; Chang, S. The Roles of Phosphate and Tungstate Species in Surface Acidities of  $TiO_2$ - $ZrO_2$  Binary Oxides – A Comparison Study. *Applied Surface Science* **2018**, *440*, 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.269>.
- (80) Walton, I. M.; Cox, J. M.; Benson, C. A.; Patel, D. (Dan) G.; Chen, Y.-S.; Benedict, J. B. The Role of Atropisomers on the Photo-Reactivity and Fatigue of Diarylethene-Based Metal–Organic Frameworks. *New J. Chem.* **2016**, *40* (1), 101–106. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01718A>.
- (81) Manríquez, M. E.; López, T.; Gómez, R.; Navarrete, J. Preparation of  $TiO_2$ - $ZrO_2$  Mixed Oxides with Controlled Acid–Basic Properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *220* (2), 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.06.003>.
- (82) Ismail, A. A.; Abdelfattah, I.; Atitar, M. F.; Robben, L.; Bouzid, H.; Al-Sayari, S. A.; Bahnemann, D. W. Photocatalytic Degradation of Imazapyr Using Mesoporous  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  Nanocomposites. *Separation and Purification Technology* **2015**, *145*, 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.012>.
- (83) El Doukkali, M.; Iriondo, A.; Arias, P. L.; Requies, J.; Gandarías, I.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Dumeignil, F. A Comparison of Sol–Gel and Impregnated Pt or/and Ni Based  $\gamma$ -Alumina Catalysts for Bioglycerol Aqueous Phase Reforming. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *125*, 516–529. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.024>.
- (84) Oanh, L. M.; Do, D. B.; Hung, N. M.; Thang, D. V.; Phuong, D. T.; Ha, D. T.; Van Minh, N. Formation of Crystal Structure of Zirconium Titanate  $ZrTiO_4$  Powders Prepared by Sol–Gel Method. *Journal of Elec Materi* **2016**, *45* (5), 2553–2558. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4412-x>.





- (85) Xi, Z.; Hong, Z.; Huang, F.; Zhu, Z.; Jia, W.; Li, J. Hydrogenolysis of Glycerol on the ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Supported Pt-WO<sub>x</sub> Catalyst. *Catalysts* **2020**, *10* (3), 312. <https://doi.org/10.3390/catal10030312>.
- (86) Mao, D.; Lu, G.; Chen, Q. Influence of Calcination Temperature and Preparation Method of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> on Conversion of Cyclohexanone Oxime to ε-Caprolactam over B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *263* (1), 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.028>.
- (87) George, A.; Solomon, S.; Thomas, J. K.; John, A. Characterizations and Electrical Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Ceramic. *Materials Research Bulletin* **2012**, *47* (11), 3141–3147. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.018>.
- (88) Violini, M. A.; Hernández, M. F.; Gauna, M.; Suarez, G.; Conconi, M. S.; Rendtorff, N. M. Low (and Negative) Thermal Expansion Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> Materials and Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub> - ZrTiO<sub>4</sub> Composite Materials. Processing, Initial Zircon Proportion Effect, and Properties. *Ceramics International* **2018**, *44* (17), 21470–21477. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.208>.
- (89) Zhu, L.; Lu, Q.; Lv, L.; Wang, Y.; Hu, Y.; Deng, Z.; Lou, Z.; Hou, Y.; Teng, F. Ligand-Free Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals as Electron Extraction Layers for High Performance Inverted Polymer Solar Cells. *RSC Adv.* **2017**, *7* (33), 20084–20092. <https://doi.org/10.1039/C7RA00134G>.
- (90) Yu, H.; Xu, Z.; Wei, Z.; Chen, Y.; Li, J.; Luo, L. Effect of Talc and Titania on the Microstructure and Mechanical Properties of Alumina Ceramics. *Int J Appl Ceram Technol* **2018**, *15* (3), 633–642. <https://doi.org/10.1111/ijac.12827>.
- (91) Ulín, C. A.; De Los Reyes, J. A.; Escobar, J.; Barrera, M. C.; Cortés-Jacome, M. A. Mesoporous (ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary Carriers as Hydrodesulfurization Catalysts Support. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2010**, *71* (7), 1004–1012. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2010.04.003>.
- (92) Imagawa, H.; Takahashi, N.; Tanaka, T.; Matsunaga, S.; Shinjoh, H. Improved NO<sub>x</sub> Storage-Reduction Catalysts Using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Support for Thermal Stability and Sulfur Durability. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *92* (1–2), 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.027>.



- (93) CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS S. C. - PDF <http://docplayer.es/61698088-Centro-de-investigacion-en-materiales-avanzados-s-c.html> (accessed May 26, 2018).
- (94) Castro, J. *Integración de Los Procesos Heterogéneos En El Análisis de La Cinética de Producción de Biodiésel Usando Enzimas Inmovilizadas En Un Reactor Por Lotes*; 2017.
- (95) Li, S.; Guo, C.; Zhang, H.; Wang, Z.; Jiao, Y.; Wang, J.; Zhu, Q.; Li, X.; Chen, Y. High Hydrogen Selectivity and Anti-Carbon Ability by Cracking of RP-3 Jet Fuel over Pt/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Modified by M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M = Ba, Sr and Ce) Promoters. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (16), 11252–11261. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.075>.
- (96) Gutiérrez-Alejandre, A.; Ramírez, J.; Val, I. J.; Peñuelas-Galaz, M.; Sánchez-Neri, P.; Torres-Mancera, P. Activity of NiW Catalysts Supported on TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixed Oxides. *Catalysis Today* **2005**, *107–108*, 879–884. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.103>.
- (97) Das, D. Preparation, Physico-Chemical Characterization and Catalytic Activity of Sulphated ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Mixed Oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *189* (2), 271–282. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00363-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00363-1).
- (98) Thejaswini, T. V. L.; Prabhakaran, D.; Maheswari, M. A. Synthesis of Mesoporous Worm-like ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Monoliths and Their Photocatalytic Applications towards Organic Dye Degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2017**, *344*, 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.015>.
- (99) Anitha, V. C.; Banerjee, A. N.; Joo, S. W. Recent Developments in TiO<sub>2</sub> as N- and p-Type Transparent Semiconductors: Synthesis, Modification, Properties, and Energy-Related Applications. *Journal of Materials Science* **2015**, *50* (23), 7495–7536. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9303-7>.
- (100) Lee, G.; Katiyar, R. S.; Lai, B.-K.; Phatak, C.; Auciello, O. Dielectric Behavior Related to TiO<sub>x</sub> Phase Change to TiO<sub>2</sub> in TiO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanolaminate



- Thin Films. *MRS Communications* **2014**, *4* (02), 67–72. <https://doi.org/10.1557/mrc.2014.14>.
- (101) Park, S.-J.; Lee, J.-P.; Jang, J. S.; Rhu, H.; Yu, H.; You, B. Y.; Kim, C. S.; Kim, K. J.; Cho, Y. J.; Baik, S.; Lee, W. *In Situ* Control of Oxygen Vacancies in TiO<sub>2</sub> by Atomic Layer Deposition for Resistive Switching Devices. *Nanotechnology* **2013**, *24* (29), 295202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/29/295202>.
- (102) Radi, P. A.; Testoni, G. E.; Pessoa, R. S.; Maciel, H. S.; Rocha, L. A.; Vieira, L. Tribocorrosion Behavior of TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanolaminate, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub> Thin Films Produced by Atomic Layer Deposition. *Surface and Coatings Technology* **2018**, *349*, 1077–1082. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.036>.
- (103) Rossmedgaarden, E.; Knowles, W.; Kim, T.; Wong, M.; Zhou, W.; Kiely, C.; Wachs, I. New Insights into the Nature of the Acidic Catalytic Active Sites Present in ZrO<sub>2</sub>-Supported Tungsten Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis* **2008**, *256* (1), 108–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.03.003>.
- (104) Rao, K. N.; Reddy, B. M.; Abhishek, B.; Seo, Y.-H.; Jiang, N.; Park, S.-E. Effect of Ceria on the Structure and Catalytic Activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for Oxidehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene Utilizing CO<sub>2</sub> as Soft Oxidant. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *91* (3–4), 649–656. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.003>.
- (105) Burri, A.; Jiang, N.; Park, S.-E. High Surface Area TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Prepared by Caustic Solution Treatment, and Its Catalytic Efficiency in the Oxidehydrogenation of Para-Ethyltoluene by CO<sub>2</sub>. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (3), 514–520. <https://doi.org/10.1039/C1CY00281C>.
- (106) Bahranowski, K.; Klimek, A.; Gawel, A.; Górnjak, K.; Michalik, A.; Serwicka-Bahranowska, E. Structural Transformations of Hydrolysates Obtained from Ti-, Zr-, and Ti, Zr-Solutions Used for Clay Pillaring: Towards Understanding of the Mixed Pillars Nature. *Materials* **2018**, *12* (1), 44. <https://doi.org/10.3390/ma12010044>.



- (107) Lucky, R. A.; Charpentier, P. A. A Thermal Study on the Structural Changes of Bimetallic ZrO<sub>2</sub>-Modified TiO<sub>2</sub> Nanotubes Synthesized Using Supercritical CO<sub>2</sub>. *Nanotechnology* **2009**, *20* (19), 195601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/19/195601>.
- (108) Dumont, M. R.; Nunes, E. H. M.; Vasconcelos, W. L. Use of a Design-of-Experiments Approach for Preparing Ceria–Zirconia–Alumina Samples by Sol–Gel Process. *Ceramics International* **2016**, *42* (8), 9488–9495. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.021>.
- (109) Yasin, A. S.; Mohamed, I. M. A.; Mousa, H. M.; Park, C. H.; Kim, C. S. Facile Synthesis of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nanofibers/Nitrogen Co-Doped Activated Carbon to Enhance the Desalination and Bacterial Inactivation via Capacitive Deionization. *Scientific Reports* **2018**, *8* (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19027-w>.
- (110) Mehmood, F.; Iqbal, J.; Ismail, M.; Mehmood, A. Ni Doped WO<sub>3</sub> Nanoplates: An Excellent Photocatalyst and Novel Nanomaterial for Enhanced Anticancer Activities. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *746*, 729–738. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.409>.
- (111) Aghamohammadi, S.; Haghghi, M.; Maleki, M.; Rahemi, N. 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* **2017**, *431*, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.01.012>.
- (112) Vo, T. K.; Kim, W.-S.; Kim, S.-S.; Yoo, K. S.; Kim, J. Facile Synthesis of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalysts Using Spray Pyrolysis and Their Catalytic Activity for Hydrodeoxygenation. *Energy Conversion and Management* **2018**, *158*, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.049>.
- (113) Aghamohammadi, S.; Haghghi, M.; Maleki, M.; Rahemi, N. 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* **2017**, *431*, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.01.012>.



- (114) Qiu, S.; Zhang, X.; Liu, Q.; Wang, T.; Zhang, Q.; Ma, L. A Simple Method to Prepare Highly Active and Dispersed Ni/MCM-41 Catalysts by Co-Impregnation. *Catalysis Communications* **2013**, *42*, 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.07.031>.
- (115) Khan, S. A.; Khan, S. B.; Asiri, A. M.; Ahmad, I. Zirconia-Based Catalyst for the One-Pot Synthesis of Coumarin through Pechmann Reaction. *Nanoscale Research Letters* **2016**, *11* (1). <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1525-3>.
- (116) Verma, V.; Manoj Kumar, B. V. Synthesis, Microstructure and Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> Composites with Addition of Nickel and Titania Processed by Conventional Sintering. *Materials Today: Proceedings* **2017**, *4* (2), 3062–3071. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.189>.
- (117) *Catalyst Preparation: Science and Engineering*; Regalbuto, J. R., Ed.; Taylor & Francis: Boca Raton, 2007.
- (118) B., S. R.; P., K. K.; D., D. L.; N., L. One Pot Selective Transformation of Biomass Derived Chemicals towards Alkyl Levulinates over Titanium Exchanged Heteropoly Tungstate Catalysts. *Catalysis Today* **2018**, *309*, 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.040>.
- (119) Galano, A.; Rodriguez-Gattorno, G.; Torres-García, E. A Combined Theoretical–Experimental Study on the Acidity of WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> Systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (28), 4181. <https://doi.org/10.1039/b802934b>.
- (120) Romero Toledo, R.; Sánchez, M. B.; Porras, G. R.; Ramírez, R. F.; Pérez Larios, A.; Ramirez, A. M.; Rosales, M. M. Effect of Mg as Impurity on the Structure of Mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Efficiency as Catalytic Support in HDS of DBT. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2018**, *16* (11). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0141>.
- (121) Zaki, M. I.; Hasan, M. A.; Al-Sagheer, F. A.; Pasupulety, L. 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* **2001**, 190 (3), 261–274. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00690-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00690-2).
- (122) Radziuk, D.; Möhwald, H. Ultrasonically Treated Liquid Interfaces for Progress in Cleaning and Separation Processes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (1), 21–46. <https://doi.org/10.1039/C5CP05142H>.
- (123) Zakharova, M. V.; Kleitz, F.; Fontaine, F.-G. Lewis Acidity Quantification and Catalytic Activity of Ti, Zr and Al-Supported Mesoporous Silica. *Dalton Trans.* **2017**, 46 (12), 3864–3876. <https://doi.org/10.1039/C7DT00035A>.
- (124) Manríquez, M. E.; López, T.; Gómez, R.; Navarrete, J. Preparation of TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides with Controlled Acid–Basic Properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 220 (2), 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.06.003>.
- (125) Moreno-Recio, M.; Santamaría-González, J.; Maireles-Torres, P. Brønsted and Lewis Acid ZSM-5 Zeolites for the Catalytic Dehydration of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 303, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.120>.
- (126) Zhang, X.; Murria, P.; Jiang, Y.; Xiao, W.; Kenttämaa, H. I.; Abu-Omar, M. M.; Mosier, N. S. Maleic Acid and Aluminum Chloride Catalyzed Conversion of Glucose to 5-(Hydroxymethyl) Furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media. *Green Chemistry* **2016**, 18 (19), 5219–5229. <https://doi.org/10.1039/C6GC01395C>.
- (127) Bermejo-Deval, R.; Assary, R. S.; Nikolla, E.; Moliner, M.; Roman-Leshkov, Y.; Hwang, S.-J.; Palsdottir, A.; Silverman, D.; Lobo, R. F.; Curtiss, L. A.; Davis, M. E. Metalloenzyme-like Catalyzed Isomerizations of Sugars by Lewis Acid Zeolites. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, 109 (25), 9727–9732. <https://doi.org/10.1073/pnas.1206708109>.
- (128) Wang, C.; Zhang, L.; Zhou, T.; Chen, J.; Xu, F. Synergy of Lewis and Brønsted Acids on Catalytic Hydrothermal Decomposition of Carbohydrates and Corn Cob Acid Hydrolysis Residues to 5-Hydroxymethylfurfural. *Scientific Reports* **2017**, 7, 40908. <https://doi.org/10.1038/srep40908>.



- (129) Choudhary, V.; Mushrif, S. H.; Ho, C.; Anderko, A.; Nikolakis, V.; Marinkovic, N. S.; Frenkel, A. I.; Sandler, S. I.; Vlachos, D. G. Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(Hydroxymethyl)Furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (10), 3997–4006. <https://doi.org/10.1021/ja3122763>.
- (130) Huang, H.; Denard, C. A.; Alamillo, R.; Crisci, A. J.; Miao, Y.; Dumesic, James. A.; Scott, S. L.; Zhao, H. Tandem Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural with an Immobilized Enzyme and a Solid Acid. *ACS Catalysis* **2014**, *4* (7), 2165–2168. <https://doi.org/10.1021/cs500591f>.
- (131) Takagaki, A.; Furusato, S.; Kikuchi, R.; Oyama, S. T. Efficient Epimerization of Aldoses Using Layered Niobium Molybdates. *ChemSusChem* **2015**, *8* (22), 3769–3772. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501093>.
- (132) Luo, Q.; Zhang, Y.; Qi, L.; Scott, S. L. Glucose Isomerization and Epimerization over Metal-Organic Frameworks with Single-Site Active Centers. *ChemCatChem* **2019**, *11* (7), 1903–1909. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801889>.
- (133) Behling, R.; Valange, S.; Chatel, G. Heterogeneous Catalytic Oxidation for Lignin Valorization into Valuable Chemicals: What Results? What Limitations? What Trends? *Green Chem.* **2016**, *18* (7), 1839–1854. <https://doi.org/10.1039/C5GC03061G>.
- (134) Weiqi, W.; Shubin, W. Experimental and Kinetic Study of Glucose Conversion to Levulinic Acid Catalyzed by Synergy of Lewis and Brønsted Acids. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *307*, 389–398. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.099>.
- (135) Ramli, N. A. S.; Amin, N. A. S. Kinetic Study of Glucose Conversion to Levulinic Acid over Fe/HY Zeolite Catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *283*, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.044>.
- (136) Gupta, D.; Kundu, S.; Saha, B. Efficient Dual Acidic Carbo-Catalyst for One-Pot Conversion of Carbohydrates to Levulinic Acid. *RSC Advances* **2016**, *6* (102), 100417–100426. <https://doi.org/10.1039/C6RA18513D>.



- (137) Patil, S. K. R.; Lund, C. R. F. Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural. *Energy Fuels* **2011**, 25 (10), 4745–4755. <https://doi.org/10.1021/ef2010157>.
- (138) Vasudevan, V.; Mushrif, S. H. Insights into the Solvation of Glucose in Water, Dimethyl Sulfoxide (DMSO), Tetrahydrofuran (THF) and N,N-Dimethylformamide (DMF) and Its Possible Implications on the Conversion of Glucose to Platform Chemicals. *RSC Advances* **2012**, 9.
- (139) Pertiwi, R.; Oozeerally, R.; Burnett, D. L.; Chamberlain, T. W.; Cherkasov, N.; Walker, M.; Kashtiban, R. J.; Krisnandi, Y. K.; Degirmenci, V.; Walton, R. I. Replacement of Chromium by Non-Toxic Metals in Lewis-Acid MOFs: Assessment of Stability as Glucose Conversion Catalysts. *Catalysts* **2019**, 9 (5), 437. <https://doi.org/10.3390/catal9050437>.
- (140) Fan, G.; Wang, Y.; Hu, Z.; Yan, J.; Li, J.; Song, G. Synthesis of 5-Hydroxymethyl Furfural from Cellulose via a Two-Step Process in Polar Aprotic Solvent. *Carbohydrate Polymers* **2018**, 200, 529–535. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.043>.
- (141) Istasse, T.; Bockstal, L.; Richel, A. Production of 5-Hydroxymethylfurfural from D-Fructose in Low-Transition-Temperature Mixtures Enhanced by Chloride Anions and Low Amounts of Organic Acids. *ChemPlusChem* **2018**, 83 (12), 1135–1143. <https://doi.org/10.1002/cplu.201800416>.
- (142) Wang, S.; Lin, H.; Chen, J.; Zhao, Y.; Ru, B.; Qiu, K.; Zhou, J. Conversion of Carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural in an Advanced Single-Phase Reaction System Consisting of Water and 1,2-Dimethoxyethane. *RSC Advances* **2015**, 5 (102), 84014–84021. <https://doi.org/10.1039/C5RA18824E>.
- (143) Tang, J.; Zhu, L.; Fu, X.; Dai, J.; Guo, X.; Hu, C. Insights into the Kinetics and Reaction Network of Aluminum Chloride-Catalyzed Conversion of Glucose in NaCl–H<sub>2</sub>O/THF Biphasic System. *ACS Catalysis* **2017**, 7 (1), 256–266. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02515>.
- (144) Van de Vyver, S.; Thomas, J.; Geboers, J.; Keyzer, S.; Smet, M.; Dehaen, W.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. Catalytic Production of Levulinic Acid from





- Cellulose and Other Biomass-Derived Carbohydrates with Sulfonated Hyperbranched Poly(Arylene Oxindole)s. *Energy & Environmental Science* **2011**, 4 (9), 3601. <https://doi.org/10.1039/c1ee01418h>.
- (145) Herbst, A.; Janiak, C. Selective Glucose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Instead of Levulinic Acid with MIL-101Cr MOF-Derivatives. *New Journal of Chemistry* **2016**, 40 (9), 7958–7967. <https://doi.org/10.1039/C6NJ01399F>.
- (146) Serra-Cayuela, A.; Castellari, M.; Bosch-Fusté, J.; Riu-Aumatell, M.; Buxaderas, S.; López-Tamames, E. Identification of 5-Hydroxymethyl-2-Furfural (5-HMF) in Cava Sparkling Wines by LC-DAD-MS/MS and NMR Spectrometry. *Food Chemistry* **2013**, 141 (4), 3373–3380. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.158>.
- (147) Gupta, D.; Ahmad, E.; Pant, K. K.; Saha, B. Efficient Utilization of Potash Alum as a Green Catalyst for Production of Furfural, 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid from Mono-Sugars. *RSC Advances* **2017**, 7 (67), 41973–41979. <https://doi.org/10.1039/C7RA07147G>.
- (148) De, S.; Dutta, S.; Saha, B. Microwave Assisted Conversion of Carbohydrates and Biopolymers to 5-Hydroxymethylfurfural with Aluminium Chloride Catalyst in Water. *Green Chemistry* **2011**, 13 (10), 2859. <https://doi.org/10.1039/c1gc15550d>.
- (149) Zhang, J.; Weitz, E. An *in Situ* NMR Study of the Mechanism for the Catalytic Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural and Then to Levulinic Acid Using <sup>13</sup>C Labeled D -Fructose. *ACS Catalysis* **2012**, 2 (6), 1211–1218. <https://doi.org/10.1021/cs300045r>.
- (150) Boffo, E. F.; Tavares, L. A.; Tobias, A. C. T.; Ferreira, M. M. C.; Ferreira, A. G. Identification of Components of Brazilian Honey by <sup>1</sup>H NMR and Classification of Its Botanical Origin by Chemometric Methods. *LWT - Food Science and Technology* **2012**, 49 (1), 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.04.024>.
- (151) Gupta, D.; Ahmad, E.; Pant, K. K.; Saha, B. Efficient Utilization of Potash Alum as a Green Catalyst for Production of Furfural, 5-Hydroxymethylfurfural



- and Levulinic Acid from Mono-Sugars. *RSC Advances* **2017**, 7 (67), 41973–41979. <https://doi.org/10.1039/C7RA07147G>.
- (152) Flannelly, T.; Lopes, M.; Kupiainen, L.; Dooley, S.; Leahy, J. J. Non-Stoichiometric Formation of Formic and Levulinic Acids from the Hydrolysis of Biomass Derived Hexose Carbohydrates. 10.
- (153) Qi, L.; Mui, Y. F.; Lo, S. W.; Lui, M. Y.; Akien, G. R.; Horváth, I. T. Catalytic Conversion of Fructose, Glucose, and Sucrose to 5-(Hydroxymethyl)Furfural and Levulinic and Formic Acids in  $\gamma$ -Valerolactone As a Green Solvent. *ACS Catalysis* **2014**, 4 (5), 1470–1477. <https://doi.org/10.1021/cs401160y>.
- (154) Xu, Z.-L.; Wang, X.-Y.; Shen, M.-Y.; Du, C.-H. Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose in a Biphasic Medium with  $AlCl_3$  and Boric Acid as the Catalyst. *Chemical Papers* **2016**, 70 (12). <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0101>.
- (155) Shahangi, F.; Najafi Chermahini, A.; Saraji, M. Dehydration of Fructose and Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural over Al-KCC-1 Silica. *Journal of Energy Chemistry* **2018**, 27 (3), 769–780. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.004>.
- (156) Bhaumik, P.; Dhepe, P. L. Solid Acid Catalyzed Synthesis of Furans from Carbohydrates. *CATALYSIS REVIEWS* 78.
- (157) Nicolae, S. A.; Au, H.; Modugno, P.; Luo, H.; Szego, A. E.; Qiao, M.; Li, L.; Yin, W.; Heeres, H. J.; Berge, N.; Titirici, M.-M. Recent Advances in Hydrothermal Carbonisation: From Tailored Carbon Materials and Biochemicals to Applications and Bioenergy. *Green Chem.* **2020**, 22 (15), 4747–4800. <https://doi.org/10.1039/D0GC00998A>.
- (158) Li, S.; Deng, W.; Wang, S.; Wang, P.; An, D.; Li, Y.; Zhang, Q.; Wang, Y. Catalytic Transformation of Cellulose and Its Derivatives into Functionalized Organic Acids. *ChemSusChem* **2018**, 11 (13), 1995–2028. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800440>.
- (159) Amarasekara, A. S.; Wiredu, B. Acidic Ionic Liquid Catalyzed Liquefaction of Cellulose in Ethylene Glycol; Identification of a New Cellulose Derived



- Cyclopentenone Derivative. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (3), 824–831. <https://doi.org/10.1021/ie504544s>.
- (160) Yang, G.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. Mechanism of Brønsted Acid-Catalyzed Conversion of Carbohydrates. *Journal of Catalysis* **2012**, *295*, 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.002>.
- (161) Han, X.; Chu, W.; Ni, P.; Luo, S.; Zhang, T. Promoting Effects of Iridium on Nickel Based Catalyst in Ammonia Decomposition. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2007**, *35* (6), 691–695. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(08\)60004-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(08)60004-3).
- (162) Jafari, A.; Pilban Jahromi, S.; Boustani, K.; Goh, B. T.; Huang, N. M. Evolution of Structural and Magnetic Properties of Nickel Oxide Nanoparticles: Influence of Annealing Ambient and Temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2019**, *469*, 383–390. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.005>.
- (163) Kiritani, M. Similarity and Difference between Fcc, Bcc and Hcp Metals from the View Point of Point Defect Cluster Formation. *Journal of Nuclear Materials* **2000**, *9*.
- (164) Pourtaheri, A.; Nezamzadeh-Ejhieh, A. Photocatalytic Properties of Incorporated NiO onto Clinoptilolite Nano-Particles in the Photodegradation Process of Aqueous Solution of Cefixime Pharmaceutical Capsule. *Chemical Engineering Research and Design* **2015**, *104*, 835–843. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.10.031>.
- (165) Ramasami, A. K.; Reddy, M. V.; Balakrishna, G. R. Combustion Synthesis and Characterization of NiO Nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2015**, *40*, 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.017>.
- (166) Mrabet, C.; Ben Amor, M.; Boukhachem, A.; Amlouk, M.; Manoubi, T. Physical Properties of La-Doped NiO Sprayed Thin Films for Optoelectronic and Sensor Applications. *Ceramics International* **2016**, *42* (5), 5963–5978. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.144>.



- (167) Cotillo, M. H.; Picasso, G.; Sun-Kou, R. DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO. *Rev Soc Quím Perú.* **2017**, 15.
- (168) Hemalatha, M.; Suriyanarayanan, N.; Prabahar, S. Nanoscale Synthesis and Optical Features of Nickel Nanoparticles. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* **2014**, 125 (8), 1962–1966. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.09.069>.
- (169) Varunkumar, K.; Hussain, R.; Hegde, G.; Ethiraj, A. S. Effect of Calcination Temperature on Cu Doped NiO Nanoparticles Prepared via Wet-Chemical Method: Structural, Optical and Morphological Studies. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2017**, 66, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.04.009>.
- (170) Gil-Calvo, M.; Jiménez-González, C.; de Rivas, B.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; López-Fonseca, R. 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* **2017**, 209, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.063>.
- (171) Atzori, L.; Cutrufello, M. G.; Meloni, D.; Cannas, C.; Gazzoli, D.; Monaci, R.; Sini, M. F.; Rombi, E. Highly Active NiO-CeO<sub>2</sub> Catalysts for Synthetic Natural Gas Production by CO<sub>2</sub> Methanation. *Catalysis Today* **2018**, 299, 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.065>.
- (172) Duraisamy, N.; Numan, A.; Fatin, S. O.; Ramesh, K.; Ramesh, S. Facile Sonochemical Synthesis of Nanostructured NiO with Different Particle Sizes and Its Electrochemical Properties for Supercapacitor Application. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, 471, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.03.013>.
- (173) Lin, Y.; Li, P.; Cui, T.; Pan, X.; Bao, X. Modulating the CO Methanation Activity of Ni Catalyst by Nitrogen Doped Carbon. *Journal of Energy Chemistry* **2018**, 27 (3), 898–902. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.008>.
- (174) Chen, Y.; Xu, C.; Zhou, Y.; Maaz, K.; Yao, H.; Mo, D.; Lyu, S.; Duan, J.; Liu, J. Temperature- and Angle-Dependent Magnetic Properties of Ni Nanotube Arrays Fabricated by Electrodeposition in Polycarbonate



- Templates. *Nanomaterials* **2016**, 6 (12), 231. <https://doi.org/10.3390/nano6120231>.
- (175) Nadeem, K.; Ullah, A.; Mushtaq, M.; Kamran, M.; Hussain, S. S.; Mumtaz, M. Effect of Air Annealing on Structural and Magnetic Properties of Ni/NiO Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2016**, 417, 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.064>.
- (176) Song, F.; Zan, G.; Chen, Y.; Wu, Q.; Xu, Y. In Situ Transformation of Iron-Group Ternary Metal Oxides Nanocubes from Co/Ni-PBA for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 741, 633–641. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.048>.
- (177) Li, B.; Lin, X.; Luo, Y.; Yuan, X.; Wang, X. Design of Active and Stable Bimodal Nickel Catalysts for Methane Reforming with CO<sub>2</sub>. *Fuel Processing Technology* **2018**, 176, 153–166. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.03.032>.
- (178) Yao, M.; Hu, Z.; Liu, Y.; Liu, P.; Ai, Z.; Rudolf, O. 3D Hierarchical Mesoporous Roselike NiO Nanosheets for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 648, 414–418. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.098>.
- (179) George, G.; Anandhan, S. Electrospun Nickel Oxide Nanofiber Webs for Thermistor Applications. *International Journal of Plastics Technology* **2014**, 18 (3), 374–382. <https://doi.org/10.1007/s12588-014-9097-5>.
- (180) Chen, G.; Guan, H.; Dong, C.; Xiao, X.; Wang, Y. Effect of Calcination Temperatures on the Electrochemical Performances of Nickel Oxide/Reduction Graphene Oxide (NiO/RGO) Composites Synthesized by Hydrothermal Method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2016**, 98, 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2016.07.003>.
- (181) Dong, C.; Xiao, X.; Chen, G.; Guan, H.; Wang, Y.; Djerdj, I. Porous NiO Nanosheets Self-Grown on Alumina Tube Using a Novel Flash Synthesis and Their Gas Sensing Properties. *RSC Advances* **2015**, 5 (7), 4880–4885. <https://doi.org/10.1039/C4RA13025A>.



- (182) George, G.; Anandhan, S. Synthesis and Characterisation of Nickel Oxide Nanofibre Webs with Alcohol Sensing Characteristics. *RSC Adv.* **2014**, *4* (107), 62009–62020. <https://doi.org/10.1039/C4RA11083H>.
- (183) Jena, A.; Munichandraiah, N.; Shivashankar, S. A. Carbonaceous Nickel Oxide Nano-Composites: As Electrode Materials in Electrochemical Capacitor Applications. *Journal of Power Sources* **2013**, *237*, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.038>.
- (184) Argolo, M. I. S.; Silva, L. S.; Siqueira, J. M.; da S. Miranda, F.; Medeiros, M. E.; Garrido, F. M. S. Structural and Optical Properties of Ni/NiO Composites Synthesized by Eco-Friendly Self-Propagation Synthesis (SHS): Effects of NH<sub>4</sub>OH Addition. *Ceramics International* **2019**, *45* (17), 21640–21646. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.161>.
- (185) Dong, D.; Wang, W.; Barnabé, A.; Presmanes, L.; Rougier, A.; Dong, G.; Zhang, F.; Yu, H.; He, Y.; Diao, X. Enhanced Electrochromism in Short Wavelengths for NiO:(Li, Mg) Films in Full Inorganic Device ITO/NiO:(Li, Mg)/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/ITO. *Electrochimica Acta* **2018**, *263*, 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.049>.
- (186) Ganeshchandra Prabhu, V.; Paloly, A. R.; Divya, N. G.; Bushiri, M. J. Photocatalytic and Ferromagnetic Properties of Electrically Conducting Multifunctional Ni/NiO Nanocomposites in Amorphous Carbon Matrix. *Materials Science and Engineering: B* **2018**, *228*, 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.11.017>.
- (187) Bhanuchandar, S.; Vinothkumar, G.; Arunkumar, P.; Sribalaji, M.; Keshri, A. K.; Suresh Babu, K. Controlled Growth of Ni/NiO Composite Nanoparticles and Its Influence on Exchange Anisotropy and Spin Glass Features. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *780*, 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.330>.
- (188) Cigáň, A.; Lobotka, P.; Dvurečenskij, A.; Škrátek, M.; Radnóczi, G.; Majerová, M.; Czigány, Z.; Maňka, J.; Vávra, I.; Mičušík, M. Characterization and Magnetic Properties of Nickel and Nickel-Iron Nanoparticle Colloidal Suspensions in Imidazolium-Based Ionic Liquids Prepared by Magnetron



- Sputtering. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 768, 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.205>.
- (189) Mahesh, K. P. O.; Kuo, D.-H. Synthesis of Ni Nanoparticles Decorated SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Magnetic Spheres for Enhanced Photocatalytic Activity towards the Degradation of Azo Dye. *Applied Surface Science* **2015**, 357, 433–438. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.264>.
- (190) Zhang, J.; Lan, C. Q. Nickel and Cobalt Nanoparticles Produced by Laser Ablation of Solids in Organic Solution. *Materials Letters* **2008**, 62 (10–11), 1521–1524. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.038>.
- (191) Jayalakshmi, G.; Saravanan, K. Surface Plasmons Enhanced Band-Edge Emission in Ni Nanoparticles Decorated ZnO Nanorods Arrays Architecture. *Journal of Luminescence* **2020**, 222, 117049. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117049>.
- (192) Nouneh, K.; Oyama, M.; Diaz, R.; Abd-Lefdil, M.; Kityk, I. V.; Bousmina, M. Nanoscale Synthesis and Optical Features of Metallic Nickel Nanoparticles by Wet Chemical Approaches. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509 (19), 5882–5886. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.164>.
- (193) Jung, M.; Choi, Y.-W. Comparative Study on Plasmonic Properties of a Ni Film and 2D Ni Nanodot Array Fabricated on an ITO Substrate. *Materials Letters* **2017**, 204, 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.004>.
- (194) Chang, X.; Liu, B.; Xia, H.; Amin, R. High Catalytic Activity and Stability of Ni/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/MSU-H for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Reforming Reaction. *Applied Surface Science* **2018**, 442, 342–351. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.068>.
- (195) Damyanova, S.; Pawelec, B.; Palcheva, R.; Karakirova, Y.; Sanchez, M. C. C.; Tyuliev, G.; Gaigneaux, E.; Fierro, J. L. G. Structure and Surface Properties of Ceria-Modified Ni-Based Catalysts for Hydrogen Production. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 225, 340–353. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.002>.
- (196) Zhang, Z.; Tang, M.; Chen, J. Effects of P/Ni Ratio and Ni Content on Performance of γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Supported Nickel Phosphides for Deoxygenation of



- Methyl Laurate to Hydrocarbons. *Applied Surface Science* **2016**, *360*, 353–364. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.182>.
- (197) Gil-Calvo, M.; Jiménez-González, C.; de Rivas, B.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; López-Fonseca, R. 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* **2017**, *209*, 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.063>.
- (198) He, S.; Zhang, L.; He, S.; Mo, L.; Zheng, X.; Wang, H.; Luo, Y. Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst Prepared with Nickel Nitrate Precursor for Combination of CO<sub>2</sub> Reforming and Partial Oxidation of Methane: Characterization and Deactivation Mechanism Investigation. *Journal of Nanomaterials* **2015**, *2015*, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2015/659402>.
- (199) Soltani, R.; Shahvar, A.; Dinari, M.; Saraji, M. Environmentally-Friendly and Ultrasonic-Assisted Preparation of Two-Dimensional Ultrathin Ni/Co-NO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxide Nanosheet for Micro Solid-Phase Extraction of Phenolic Acids from Fruit Juices. *Ultrasonics Sonochemistry* **2018**, *40*, 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.031>.
- (200) Chong, C. C.; Owgi, A. H. K.; Ainirazali, N.; Chin, S. Y.; Setiabudi, H. D. CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Ni/SBA-15 Prepared by Surfactant-Assisted Impregnation Method: Comparative Study of Surfactant Types. *Materials Today: Proceedings* **2018**, *5* (10), 21644–21651. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.07.014>.
- (201) Farhadi, S.; Roostaei-Zaniyani, Z. Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles from Thermal Decomposition of the [Ni(En)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Complex: A Facile and Low-Temperature Route. *Polyhedron* **2011**, *30* (6), 971–975. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.12.044>.
- (202) Ortega-Domínguez, R. A.; Vargas-Villagrán, H.; Peñaloza-Orta, C.; Saavedra-Rubio, K.; Bokhimi, X.; Klimova, T. E. A Facile Method to Increase Metal Dispersion and Hydrogenation Activity of Ni/SBA-15 Catalysts. *Fuel* **2017**, *198*, 110–122. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.037>.





- (203) Fuentes, E. M.; Rangel, M. do carmo. SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE Ni/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA REACCIÓN WGS A TRAVÉS DEL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y CATALÍTICAS DE Ni/ZnO Y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Revista Colombiana de Química* **2011**, 40 (1), 105–123.
- (204) Zhang, Q.; Long, K.; Wang, J.; Zhang, T.; Song, Z.; Lin, Q. A Novel Promoting Effect of Chelating Ligand on the Dispersion of Ni Species over Ni/SBA-15 Catalyst for Dry Reforming of Methane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42 (20), 14103–14114. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.090>.
- (205) Guo, S.; Wang, J.; Ding, C.; Duan, Q.; Ma, Q.; Zhang, K.; Liu, P. Confining Ni Nanoparticles in Honeycomb-like Silica for Coking and Sintering Resistant Partial Oxidation of Methane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, 43 (13), 6603–6613. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.035>.
- (206) Rodemerck, U.; Schneider, M.; Linke, D. Improved Stability of Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts in CO<sub>2</sub> and Steam Reforming of Methane by Preparation via a Polymer-Assisted Route. *Catalysis Communications* **2017**, 102, 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.08.031>.
- (207) Mohan, V.; Venkateshwarlu, V.; Pramod, C. V.; Raju, B. D.; Rao, K. S. R. Vapour Phase Hydrocyclisation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone over Supported Ni Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4 (5), 1253–1259. <https://doi.org/10.1039/C3CY01072D>.
- (208) Wang, Y.; Wang, W.; Hong, X.; Li, B. Zirconia Promoted Metallic Nickel Catalysts for the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. *Catalysis Communications* **2009**, 10 (6), 940–944. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.12.034>.
- (209) Lino, A. V. P.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M. Hydrotalcites Derived Catalysts for Syngas Production from Biogas Reforming: Effect of Nickel and Cerium Load. *Catalysis Today* **2017**, 289, 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.022>.



- (210) Mihet, M.; Lazar, M. D. Methanation of CO<sub>2</sub> on Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of Pt, Pd or Rh Promotion. *Catalysis Today* **2018**, *306*, 294–299. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.001>.
- (211) He, Z.; Wang, X.; Liu, R.; Gao, S.; Xiao, T. Performances of Different Additives on NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in CO Methanation. *Appl Petrochem Res* **2016**, *6* (3), 235–241. <https://doi.org/10.1007/s13203-016-0160-3>.
- (212) Mebrahtu, C.; Abate, S.; Perathoner, S.; Chen, S.; Centi, G. CO<sub>2</sub> Methanation over Ni Catalysts Based on Ternary and Quaternary Mixed Oxide: A Comparison and Analysis of the Structure-Activity Relationships. *Catalysis Today* **2018**, *304*, 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.060>.
- (213) Leal, G. F.; Lima, S.; Graça, I.; Carrer, H.; Barrett, D. H.; Teixeira-Neto, E.; Curvelo, A. A. S.; Rodella, C. B.; Rinaldi, R. 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* **2019**, *15*, 467–488. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.05.007>.
- (214) Wu, Z. G.; Munoz, M.; Montero, O. The Synthesis of Nickel Nanoparticles by Hydrazine Reduction. *Advanced Powder Technology* **2010**, *21* (2), 165–168. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2009.10.012>.
- (215) Colpini, L. M. S.; Lenzi, G. G.; Urio, M. B.; Kochevka, D. M.; Alves, H. J. Photodiscoloration of Textile Reactive Dyes on Ni/TiO<sub>2</sub> Prepared by the Impregnation Method: Effect of Calcination Temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, *2* (4), 2365–2371. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.007>.
- (216) Wang, Y.; Wang, W.; Hong, X.; Li, Y.; Zhang, Z. Yttrium-Stabilized Zirconia-Promoted Metallic Nickel Catalysts for the Partial Oxidation of Methane to Hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (5), 2252–2259. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.084>.
- (217) Zhou, J.; Zhang, Y.; Li, S.; Chen, J. Ni/NiO Nanocomposites with Rich Oxygen Vacancies as High-Performance Catalysts for Nitrophenol Hydrogenation. *Catalysts* **2019**, *9* (11), 944. <https://doi.org/10.3390/catal9110944>.



- (218) Cao, S.; Chen, A.; Zhao, Y.; Lu, Y. Nickel-Induced Morphology Change of Mesoporous Alumina with Enhanced Catalytic Activity for Selective CO Methanation. *Nanoscale* **2015**, *7* (13), 5612–5616. <https://doi.org/10.1039/C4NR07577C>.
- (219) Gong, W.; Chen, C.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Wang, G.; Zhao, H. Highly Selective Liquid-Phase Hydrogenation of Furfural over N-Doped Carbon Supported Metallic Nickel Catalyst under Mild Conditions. **2017**, *9*.
- (220) Ma, D.; Shi, G.; Wang, H.; Zhang, Q.; Li, Y. Hierarchical NiO Microflake Films with High Coloration Efficiency, Cyclic Stability and Low Power Consumption for Applications in a Complementary Electrochromic Device. *Nanoscale* **2013**, *5* (11), 4808. <https://doi.org/10.1039/c3nr00887h>.
- (221) Alnarabiji, M. S.; Mohd Zabidi, N. A.; Ramli, A.; Ghanem, O. B.; Abdullah, B. Controllable Green Synthesis of Supported Hollow NiO Crystals with Shape Evolution from Octahedral to Novel Truncated Octahedral. *CrystEngComm* **2018**, *20* (42), 6662–6666. <https://doi.org/10.1039/C8CE01248B>.
- (222) Lin, L.; Liu, T.; Miao, B.; Zeng, W. Hydrothermal Fabrication of Uniform Hexagonal NiO Nanosheets: Structure, Growth and Response. *Materials Letters* **2013**, *102–103*, 43–46. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.103>.
- (223) Kho, E. T.; Jantarang, S.; Zheng, Z.; Scott, J.; Amal, R. Harnessing the Beneficial Attributes of Ceria and Titania in a Mixed-Oxide Support for Nickel-Catalyzed Photothermal CO<sub>2</sub> Methanation. *Engineering* **2017**, *3* (3), 393–401. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.016>.
- (224) Singh, H.; Rai, A.; Yadav, R.; Sinha, A. K. Glucose Hydrogenation to Sorbitol over Unsupported Mesoporous Ni/NiO Catalyst. *Molecular Catalysis* **2018**, *451*, 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.010>.
- (225) Zheng, Y.; Zhu, B.; Chen, H.; You, W.; Jiang, C.; Yu, J. Hierarchical Flower-like Nickel(II) Oxide Microspheres with High Adsorption Capacity of Congo Red in Water. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *504*, 688–696. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.014>.
- (226) Alnarabiji, M. S.; Tantawi, O.; Ramli, A.; Mohd Zabidi, N. A.; Ghanem, O. B.; Abdullah, B. Comprehensive Review of Structured Binary Ni-NiO Catalyst:



- Synthesis, Characterization and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *114*, 109326. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109326>.
- (227) El-Doukkali, M.; Iriondo, A.; Arias, P. L.; Requies, J.; Gandarías, I.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Dumeignil, F. A Comparison of Sol–Gel and Impregnated Pt or/and Ni Based  $\gamma$ -Alumina Catalysts for Bioglycerol Aqueous Phase Reforming. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *125*, 516–529. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.024>.
- (228) Garbarino, G.; Riani, P.; Infantes-Molina, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Busca, G. On the Detectability Limits of Nickel Species on NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalytic Materials. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *525*, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.07.017>.
- (229) Choi, Y.; Kim, N. D.; Baek, J.; Kim, W.; Lee, H. J.; Yi, J. Effect of N<sub>2</sub>O-Mediated Calcination on Nickel Species and the Catalytic Activity of Nickel Catalysts Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Steam Reforming of Glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36* (6), 3844–3852. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.081>.
- (230) Wang, J.; Jaenicke, S.; Chuah, G.-K. Zirconium–Beta Zeolite as a Robust Catalyst for the Transformation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone via Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction. *RSC Adv.* **2014**, *4* (26), 13481–13489. <https://doi.org/10.1039/C4RA01120A>.
- (231) Yang, P.; Xia, Q.; Liu, X.; Wang, Y. Catalytic Transfer Hydrogenation/Hydrogenolysis of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran over Ni-Co/C Catalyst. *Fuel* **2017**, *187*, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.026>.
- (232) Valentini, F.; Kozell, V.; Petrucci, C.; Marrocchi, A.; Gu, Y.; Gelman, D.; Vaccaro, L. Formic Acid, a Biomass-Derived Source of Energy and Hydrogen for Biomass Upgrading. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (9), 2646–2664. <https://doi.org/10.1039/C9EE01747J>.
- (233) Song et al. - 2017 - Heterostructured NiNiO Composite as a Robust Cata.Pdf.



- (234) Chen, M.-Y.; Chen, C.-B.; Zada, B.; Fu, Y. Perovskite Type Oxide-Supported Ni Catalysts for the Production of 2,5-Dimethylfuran from Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural. *Green Chem.* **2016**, *18* (13), 3858–3866. <https://doi.org/10.1039/C6GC00432F>.
- (235) Mäki-Arvela, P.; Ruiz, D.; Murzin, D. Catalytic Hydrogenation/Hydrogenolysis of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran. *22*.
- (236) Miao, C.; Zhou, G.; Chen, S.; Xie, H.; Zhang, X. 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* **2020**, *153*, 1439–1454. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.099>.
- (237) Sun, Y.; Xiong, C.; Liu, Q.; Zhang, J.; Tang, X.; Zeng, X.; Liu, S.; Lin, L. Catalytic Transfer Hydrogenolysis/Hydrogenation of Biomass-Derived 5-Formyloxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran Over Ni–Cu Bimetallic Catalyst with Formic Acid As a Hydrogen Donor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (14), 5414–5422. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05960>.
- (238) Gupta, D.; Kumar, R.; Pant, K. K. Hydrotalcite Supported Bimetallic (Ni–Cu) Catalyst: A Smart Choice for One-Pot Conversion of Biomass-Derived Platform Chemicals to Hydrogenated Biofuels. *Fuel* **2020**, *277*, 118111. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118111>.
- (239) Thananattananachon, T.; Rauchfuss, T. B. Efficient Production of the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran from Fructose Using Formic Acid as a Reagent. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (37), 6616–6618. <https://doi.org/10.1002/anie.201002267>.
- (240) Tao, L.; Yan, T.-H.; Li, W.; Zhao, Y.; Zhang, Q.; Liu, Y.-M.; Wright, M. M.; Li, Z.-H.; He, H.-Y.; Cao, Y. Toward an Integrated Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural and Ethylene for the Production of Renewable p-Xylene. *Chem* **2018**, *4* (9), 2212–2227. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.07.007>.
- (241) Hu, L.; Tang, X.; Xu, J.; Wu, Z.; Lin, L.; Liu, S. Selective Transformation of 5-Hydroxymethylfurfural into the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran over Carbon-



- Supported Ruthenium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (8), 3056–3064. <https://doi.org/10.1021/ie404441a>.
- (242) Hansen, T. S.; Barta, K.; Anastas, P. T.; Ford, P. C.; Riisager, A. One-Pot Reduction of 5-Hydroxymethylfurfural via Hydrogen Transfer from Supercritical Methanol. *Green Chem.* **2012**, *14* (9), 2457. <https://doi.org/10.1039/c2gc35667h>.
- (243) Shafaghat, H.; Lee, I.-G.; Jae, J.; Jung, S.-C.; Park, Y.-K. Pd/C Catalyzed Transfer Hydrogenation of Pyrolysis Oil Using 2-Propanol as Hydrogen Source. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *377*, 119986. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.147>.
- (244) Jae, J.; Zheng, W.; Lobo, R. F.; Vlachos, D. G. Production of Dimethylfuran from Hydroxymethylfurfural through Catalytic Transfer Hydrogenation with Ruthenium Supported on Carbon. *ChemSusChem* **2013**, *6* (7), 1158–1162. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300288>.
- (245) Bui, L.; Luo, H.; Gunther, W. R.; Román-Leshkov, Y. Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of  $\gamma$ -Valerolactone from Furfural. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (31), 8022–8025. <https://doi.org/10.1002/anie.201302575>.
- (246) Chen, S.; Wojcieszak, R.; Dumeignil, F.; Marceau, E.; Royer, S. How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (22), 11023–11117. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00134>.
- (247) Han, W.; Tang, M.; Li, J.; Li, X.; Wang, J.; Zhou, L.; Yang, Y.; Wang, Y.; Ge, H. Selective Hydrogenolysis of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran Catalyzed by Ordered Mesoporous Alumina Supported Nickel-Molybdenum Sulfide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *268*, 118748. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118748>.
- (248) Wang, X.; Liu, Y.; Liang, X. Hydrogenolysis of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethylfuran over Supported Pt–Co Bimetallic Catalysts under Mild Conditions. *Green Chem.* **2018**, *20* (12), 2894–2902. <https://doi.org/10.1039/C8GC00716K>.



- (249) Wang, X.; Liang, X.; Li, J.; Li, Q. Catalytic Hydrogenolysis of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural to Biofuel 2,5-Dimethylfuran. *Applied Catalysis A: General* **2019**, *576*, 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.03.005>.
- (250) Talpade, A. D.; Tiwari, M. S.; Yadav, G. D. Selective Hydrogenation of Bio-Based 5-Hydroxymethyl Furfural to 2,5-Dimethylfuran over Magnetically Separable Fe-Pd/C Bimetallic Nanocatalyst. *Molecular Catalysis* **2019**, *465*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.009>.
- (251) Solanki, B. S.; Rode, C. V. Selective Hydrogenation of 5-HMF to 2,5-DMF over a Magnetically Recoverable Non-Noble Metal Catalyst. *Green Chem.* **2019**, *21* (23), 6390–6406. <https://doi.org/10.1039/C9GC03091C>.
- (252) Coşkuner Filiz, B.; Gnanakumar, E. S.; Martínez-Arias, A.; Gengler, R.; Rudolf, P.; Rothenberg, G.; Shiju, N. R. Highly Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone Over Ru/ZrO<sub>2</sub> Catalysts. *Catal Lett* **2017**, *147* (7), 1744–1753. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2049-x>.
- (253) Sanchis; García; Dejoz; Vázquez; Llopis; Solsona. Easy Method for the Transformation of Levulinic Acid into Gamma-Valerolactone Using a Nickel Catalyst Derived from Nanocasted Nickel Oxide. *Materials* **2019**, *12* (18), 2918. <https://doi.org/10.3390/ma12182918>.
- (254) Li, J.; Li, M.; Zhang, C.; Liu, C.-L.; Yang, R.-Z.; Dong, W.-S. Construction of Mesoporous Cu/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Ternary Catalyst for Efficient Synthesis of  $\gamma$ -Valerolactone from Levulinic Acid at Low Temperature. *Journal of Catalysis* **2020**, *381*, 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.031>.
- (255) Bucciol, F.; Tabasso, S.; Grillo, G.; Menegazzo, F.; Signoretto, M.; Manzoli, M.; Cravotto, G. Boosting Levulinic Acid Hydrogenation to Value-Added 1,4-Pentanediol Using Microwave-Assisted Gold Catalysis. *Journal of Catalysis* **2019**, *380*, 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.041>.
- (256) Mallesham, B.; Sudarsanam, P.; Venkata Shiva Reddy, B.; Govinda Rao, B.; Reddy, B. M. Nanostructured Nickel/Silica Catalysts for Continuous Flow Conversion of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone. *ACS Omega* **2018**, *3* (12), 16839–16849. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02008>.



- (257) Jia, S.; Ma, J.; Wang, D.; Wang, K.; Zheng, Q.; Song, C.; Guo, X. 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* **2020**, 4 (4), 2018–2025. <https://doi.org/10.1039/C9SE01287G>.
- (258) Enumula, S. S.; Gurram, V. R. B.; Chada, R. R.; Burri, D. R.; Kamaraju, S. R. R. 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* **2017**, 426, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.032>.
- (259) Gundeboina, R.; Velisoju, V. K.; Gutta, N.; Medak, S.; Aytam, H. P. Influence of Surface Lewis Acid Sites for the Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone over Ni–Cu–Al Mixed Oxide Catalyst. *React Kinet Mech Cat* **2019**, 127 (2), 601–616. <https://doi.org/10.1007/s11444-019-01577-x>.
- (260) Li, J.; Li, M.; Zhang, C.; Liu, C.-L.; Yang, R.-Z.; Dong, W.-S. Construction of Mesoporous Cu/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Ternary Catalyst for Efficient Synthesis of  $\gamma$ -Valerolactone from Levulinic Acid at Low Temperature. *Journal of Catalysis* **2020**, 381, 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.031>.
- (261) Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. Gamma-Valerolactone, a Sustainable Platform Molecule Derived from Lignocellulosic Biomass. *Green Chem.* **2013**, 15 (3), 584. <https://doi.org/10.1039/c3gc37065h>.
- (262) Protsenko, I. I.; Nikoshvili, L. Zh.; Matveeva, V. G.; Sulman, E. M. Kinetic Modelling of Levulinic Acid Hydrogenation Over Ru-Containing Polymeric Catalyst. *Top Catal* **2020**, 63 (1–2), 243–253. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01223-0>.
- (263) Zhang, D.; Zhao, Y.-P.; Fan, X.; Liu, Z.-Q.; Wang, R.-Y.; Wei, X.-Y. Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid into Gamma-Valerolactone Over Ni/HZSM-5 Catalysts. *Catal Surv Asia* **2018**, 22 (3), 129–135. <https://doi.org/10.1007/s10563-018-9246-5>.
- (264) Seretis, A.; Diamantopoulou, P.; Thanou, I.; Tzevelekidis, P.; Fakas, C.; Lilas, P.; Papadogianakis, G. Recent Advances in Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation Reactions of Renewable Biomass-Derived Levulinic Acid in





- Aqueous Media. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 221. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00221>.
- (265) Gundekari, S.; Srinivasan, K. 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. *Catal Lett* **2019**, *149* (1), 215–227. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2618-7>.
- (266) Sun, D.; Ohkubo, A.; Asami, K.; Katori, T.; Yamada, Y.; Sato, S. Vapor-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid and Methyl Levulinate to  $\gamma$ -Valerolactone over Non-Noble Metal-Based Catalysts. *Molecular Catalysis* **2017**, *437*, 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.05.009>.
- (267) Yoshida, R.; Sun, D.; Yamada, Y.; Sato, S.; Hutchings, G. J. Vapor-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone over Cu-Ni Bimetallic Catalysts. *Catalysis Communications* **2017**, *97*, 79–82. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.018>.
- (268) Jiang, J.; Li, T.; Huang, K.; Sun, G.; Zheng, J.; Chen, J.; Yang, W. Efficient Preparation of Bio-Based *n*-Butane Directly from Levulinic Acid over Pt/C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (13), 5736–5744. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00255>.
- (269) Habe, H.; Sato, Y.; Kirimura, K. Microbial and Enzymatic Conversion of Levulinic Acid, an Alternative Building Block to Fermentable Sugars from Cellulosic Biomass. *Appl Microbiol Biotechnol* **2020**, *104* (18), 7767–7775. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10813-7>.
- (270) Akin, O.; Yuksel, A. Novel Hybrid Process for the Conversion of Microcrystalline Cellulose to Value-Added Chemicals: Part 3: Detailed Reaction Pathway. *Cellulose* **2019**, *26* (5), 2999–3008. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02291-6>.
- (271) Serrano-Ruiz, J. C.; West, R. M.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Renewable Biomass Resources to Fuels and Chemicals. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, *1* (1), 79–100. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100935>.



- (272) Tukacs, J. M.; Sylvester, Á.; Kmech, I.; Jones, R. V.; Óvári, M.; Mika, L. T. Continuous Flow Hydrogenation of Methyl and Ethyl Levulinate: An Alternative Route to  $\gamma$ -Valerolactone Production. *R. Soc. open sci.* **2019**, 6 (5), 182233. <https://doi.org/10.1098/rsos.182233>.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# ANEXOS



## A.1. Trabajos científicos presentados a partir de esta investigación

### CONGRESOS Y SIMPOSIOS

Jorge Cortez Elizalde, Jose Gilberto Torres Torres, Adib Abiu Silahua Pavon, Pedro Cadenas Lopez, Ignacio Cuauhtémoc, José Guadalupe Pacheco presented the contribution: **"Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides: effect of the temperature treatments in physicochemical properties "**, has been **accepted** in symposium **F3, Catalysis by Materials: Nano and Bulk** at the XXVII International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 19 - 24, 2018.

Jorge Cortez Elizalde, Gerardo Enrique Cordova Perez, José Gilberto Tores-Torres, Adib Abiu Silahua Pavon, Claudia Guadalupe Espinosa Gonzalez, Srinivas Godavarthi, Filiberto Ortiz Chi, Alejandra Elvira Espinosa de Los Monteros Reyna presented the contribution: **"Production of platform molecules through the conversion of monosaccharides of mixed oxides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>"** as **Poster** modality, in the Advanced Catalytic Materials: Nano and Bulk Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Jorge Cortez Elizalde, José Gilberto Torres Torres, AdibAbiu Silahua Pavon, Gerardo E. Córdoba Pérez, Claudia Guadalupe Espinosa Gonzalez, Filiberto Ortiz Chi, Srinivas Godavarthi, AlejandraE. Espinosa de los MonterosReyna. Ponencia con el tema **"Producción de moléculas de plataforma a través de la conversión de monosacáridos de óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>"**, durante el VII Congreso Internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis, que se llevó a cabo el 10 a 15 de Noviembre del 2019 en Villahermosa Tabasco.

Gerardo E.Cordova Perez, José Gilberto Torres Torres, Adib Abiu Silahua Pavon, Jorge Cortez Elizalde, Claudia Guadalupe Espinosa Gonzalez, Filiberto Ortiz Chi, Srinivas Godavarthi. Ponencia con el tema **"Síntesis y caracterización de nanomateriales catalíticos monometalicosde Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>x</sub>"** durante el VII Congreso Internacional y XVI Congreso Mexicano de Catálisis, que se llevó a cabo el 10 a 15 de noviembre del 2019 en Villahermosa Tabasco.



Jorge Cortez Elizalde, José G. Torres Torres, Adib Abiu Silahua Pavon. Participación como ponente con el tema: **“Óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  para la obtención de moléculas de alto valor agregado derivado de la biomasa”** en el 1er. Simposio Internacional de Desarrollo Turístico Sostenible y Energía que se llevará a cabo del 22 al 24 de octubre de 2019 en la Universidad Tecnológica de Tabasco, en la Ciudad de Villahermosa, Tabasco.

MC. Jorge Cortez Elizalde, MC. Gerardo Enrique Córdova Pérez, MC. Adib Abiu Silahua Pavón, Dr. José Gilberto Torres Torres, Dr. Srinivas Godavarthi Por su distinguida participación como ponente de la conferencia **“Óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  para la obtención de moléculas de alto valor agregado derivado de la biomasa”** impartida en la División Académica de Ciencias Básicas el 27 de septiembre de 2019 en Villahermosa, Tabasco.

Jorge Cortez Elizalde, José Gilberto Torres Torres, Gerardo Enrique Córdova Pérez, Adib Abiu Silahua Pavón, Claudia Guadalupe Espinosa González, Filiberto Ortiz Chi, Srinivas Godavarthi. **“Production of platform molecules through the conversion of monosaccharides of mixed oxides  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ”** for the participation in the “2020 Express Conference on the Physics of Materials and Their Applications in Energy Harvesting”, an Online event held from August 17 th to 19 th , 2020.

Gerardo Enrique Córdova Pérez, Jorge Cortez Elizalde, José Gilberto Torres Torres, Adib Abiu Silahua Pavón, Claudia Guadalupe Espinosa González, Filiberto Ortiz Chi, Srinivas Godavarthi. **“Synthesis and characterization of  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_x$  catalysts nanostructured”** for the participation in the “2020 Express Conference on the Physics of Materials and Their Applications in Energy Harvesting”, an Online event held from August 17 th to 19 th , 2020.



Jorge Cortez Elizalde, Jose Gilberto Torres Torres, Gerardo Enrique Córdova Pérez, Adib Silahua Pavón, Srinivas Godavarthi, Claudia Guadalupe Espinosa-González and Filiberto Ortíz Chi. El trabajo titulado: **“Producción de 2,5- Dimetilfurano utilizando moléculas de plataforma provenientes de la biomasa”**. Fue aceptado en la modalidad de POSTER para ser presentado en el XXVII Congreso Ibero-Americano de Catálisis, que será realizado en modalidad virtual en México, del 26 al 28 de octubre de 2020.

Gerardo Enrique Cordova Perez, Jose Gilberto Torres Torres, Jorge Cortez, Adib Silahua, Juan Carlos Arévalo Pérez, Claudia Guadalupe Espinosa Gonzalez, Filiberto Ortíz Chi and Srinivas Godavarthi el trabajo Titulado: **“Efecto del pH de síntesis de nanocatalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>x</sub> en la hidrogenación de ácido levulínico a  $\gamma$ -valerolactona”**. Fue aceptado en la modalidad de POSTER para ser presentado en el XXVII Congreso Ibero-Americano de Catálisis, que será realizado en modalidad virtual en México, del 26 al 28 de octubre de 2020.

## **CAPÍTULO DEL LIBRO**

J. Cortez Elizalde, J. G. Torres Torres, A. A. Silahua Pavón, G. E. Córdova Pérez, S. Godavarthi. **“Óxidos mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> para la obtención de moléculas de alto valor agregado derivado de la biomasa”**, ha sido publicado y editado por la Editorial Académica Española, en el libro, **“DESARROLLO ENERGÉTICO, MEDIO AMBIENTE Y SOSTENIBILIDAD EN EL SURESTE DE MÉXICO”**, con número de ISBN 978-620-2-81141-5 y fecha de publicación 15 de octubre de 2020.

Jorge Cortez Elizalde, José Gilberto Torres Torres y Gerardo Enrique Córdova Pérez. **“PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES UTILIZANDO MOLÉCULAS DE PLATAFORMA PROVENIENTES DE LA BIOMASA”**. Su artículo será integrado como un capítulo del libro “Desarrollo de proyectos sustentables y energías renovables en el sureste mexicano”, con **ISBN** en trámite por el área editorial y en espera de su publicación para este año 2021.



## A.2. Artículos propuestos de este trabajo de investigación

### a) “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”

Jorge Cortez-Elizalde, Adib Abiu Silahua-Pavón, Gerardo Enrique Córdova Pérez, Juan Carlos Arévalo-Pérez, Zenaida Guerra-Que, Claudia Guadalupe Espinosa González, Filiberto Ortíz- Chi, Srinivas Godavarthi and José Gilberto Torres-Torres.



Catalysis Today

Available online 18 November 2021

In Press, Journal Pre-proof



## 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.

Jorge Cortez-Elizalde <sup>a</sup>, Adib Abiu Silahua-Pavón <sup>a</sup>, Gerardo Enrique Córdova-Pérez <sup>a</sup>, Juan Carlos Arévalo-Pérez <sup>a</sup>, Zenaida Guerra-Que <sup>c</sup>, Claudia Guadalupe Espinosa-González <sup>b</sup>, Filiberto Ortíz-Chi <sup>b</sup>, Srinivas Godavarthi <sup>b</sup>, José Gilberto Torres-Torres <sup>a, b, \*</sup>

Show more

+ Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.006>

Get rights and content

## PUBLICACIONES FUTURAS

- Transformation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran by catalytic hydrogenation using Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: effect of 2-propanol and formic acid as hydrogen donors.
- Effect of surface Lewis acid sites for the selective hydrogenation of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone over Ni/ATZ mixed oxide catalyst.
- Hydrogen source in dehydration of 5-HMF to 2,5-DMF: Influence in the time of the reaction using monometallic supported catalysts.



**A.3. Síntesis del óxido mixtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>**



Trisecbutóxido de Aluminio				datos para la conv a mL tomando en cuenta la pureza		g con pureza	mol de alcox	% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PM alcóxido	PM Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% pureza	densidad	g de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g de Trisecbutóxido	4.98113269	0.0202222	20
246.32	101.96	97	0.967	1	4.83169871	0.0202222		

Agua 1:16				
PM	mol de agua	mL	agua	agua en mL
18	0.73750987	13.2751776	13.2751776	0.01327518

n-butanol 1:8			
mol de n-butanol	g de n-butanol	PM n-butanol	densidad
0.36875493	26.3143521	71.36	0.812



Tetrabutóxido de Zirconio					datos para la conv a ml tomando en cuenta la pureza		g de Butóxido	g con pureza	mol de alcox	% de ZrO <sub>2</sub>
PM Zr	Pm Butóxido ZrO <sub>2</sub>	g de ZrO <sub>2</sub>	densidad	pureza del Zr	g de ZrO <sub>2</sub>	6.22788508	7.78485635	0.02028891	40	
123.22	383.7	2	1.049	80	2	0.02028891				



Tetrabutóxido de Titanio							gr de Butóxido de Ti	g con pureza	mol de alcóxido	% de TiO <sub>2</sub>
PM Ti	PM Butóxido de titanio	g de Ti	densidad Ti	pureza Ti	gr Ti	gr Ti	8.51964956	8.78314388	0.02580545	40
79.9	340.36	2	1	97	2	0.02580545				

gr. de soporte	%ZrO <sub>2</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total %	n-butanol (mL)	agua (mL) Butóxido	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TriSecAl(mL)	ZrO <sub>2</sub> Butóxido(mL)	TiO <sub>2</sub> Butóxido (mL)
5	40	40	20	100	32.40684	13.27518	5.15	7.421217	8.783144
Datos que se cambian manualmente						5.82399405 Secbutanol		14.9522802	
						Agua total		19.0991717	





**“EFECTO DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS EN REACCIONES PARA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES”**



gr. de soporte	%ZrO <sub>2</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total %	n-butanol (mL)	agua (mL)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
						Butóxido	TriSecAl(mL)	Butóxido(mL)	Butóxido (mL)
5	20	40	40	100	25.27473	10.35357	10.30	3.710608	8.783144
Datos que se cambian manualmente						Agua trisec <b>11.6479881</b> Secbutanol <b>29.9045605</b> Agua total <b>22.0015621</b>			

gr. de soporte	%ZrO <sub>2</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total %	n-butanol (mL)	agua (mL)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
						Butóxido	TriSecAl(mL)	Butóxido(mL)	Butóxido (mL)
5	33	33	33	99	26.73564	10.95202	8.76	6.122504	7.246094
Datos que se cambian manualmente						Agua trisec <b>9.90078988</b> Secbutanol <b>25.4188764</b> Agua total <b>20.8528114</b>			

gr. de soporte	%ZrO <sub>2</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total %	n-butanol (mL)	agua (mL)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
						Butóxido	TriSecAl(mL)	Butóxido(mL)	Butóxido (mL)
5	40	30	30	100	27.87118	11.41719	7.73	7.421217	6.587358
Datos que se cambian manualmente						Agua trisec <b>8.73599107</b> Secbutanol <b>22.4284204</b> Agua total <b>20.1531761</b>			



#### A.4. Cálculo para la impregnación de 15% 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  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

---

#### Preparar 15% de Níquel en 2 g de soporte ATZ

---

Reactivo	Peso molecular
Nitrato de níquel Hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.79 g/mol
Níquel	58.69 g/mol

---

#### Para 15% de níquel en 2 gramos de óxidos mixtos

$$100\% = 2\text{g}$$

$$15\% = X$$

$$X=0.3\text{g}$$

$$58.69 \text{ g/mol de Ni} = 290.79 \text{ g/mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$0.3 \text{ g Ni} = X$$

$$X=1.48 \text{ de la sal precursora Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}.$$



**A.5. Cálculo para la impregnación de 2.5% de Tungsteno**

Se utilizó Metatungstano de amonio hidratado  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como precursor de tungsteno en 2 gramos de catalizador monometálico Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

**Preparar 2.5% de Níquel en 2 g de catalizador Ni/ATZ**

Reactivo	Peso molecular
Metatungstano de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2956.30 g/mol
Tungsteno	183.85 g/mol

**Para 2.5% de Tungsteno en 2 gramos de catalizador monometálico Ni/ATZ.**

100% = 2g

2.5% = X

X=0.05g

$\text{W}_{12} = (183.85 \text{ g/mol})(12 \text{ W}) = 2206.2 \text{ g/mol}$

$2206.2 \text{ g/mol de Ni} = 2956.30 \text{ g/mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$0.05 \text{ g Ni} = X$

**X=0.067 de la sal precursora  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$**



### A.6. Cálculos de Desorción a Temperatura Programada de Hidrógeno (TPD de H<sub>2</sub>)

El cálculo de dispersión y TCM que se muestran en los resultados son obtenidos de las siguientes ecuaciones tomadas de la tesis de maestría “Síntesis y caracterización de catalizadores Pt-Pb soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: efecto del método de preparación y de la adición de Ce y La al soporte” presentada por el Dr. José Gilberto Torres Torres.

**Cálculos:**

Para hacer los cálculos en cuanto al % de dispersión metálica (%D) y tamaño de cristalito metálico (TCM) se toman en cuenta las siguientes ecuaciones y los valores de la **Tabla.A.6** así como los resultados del TPD:

- CTH** = [(Fracción en peso del metal/PM<sub>me</sub>)\* β]      PM<sub>me</sub>: Peso molecular del metal.
- %D** = [PM<sub>me</sub> \*CH/β\*Fracción en peso del metal]      CH: Consumo de hidrógeno obtenido del TPD.
- TCM** = (60000/ρ\*S<sub>G</sub>\*D) = [Å]      β: (Moles de gas absorbente/átomo metálico).
- %D** = (CH\*100/CTH)      ρ: Densidad del metal en g/cm<sup>3</sup>.
- Donde:**      S<sub>G</sub>: Superficie metálica en m<sup>2</sup>/g.
- CTH: Consumo teórico de hidrógeno.      D: Dispersión metálica.

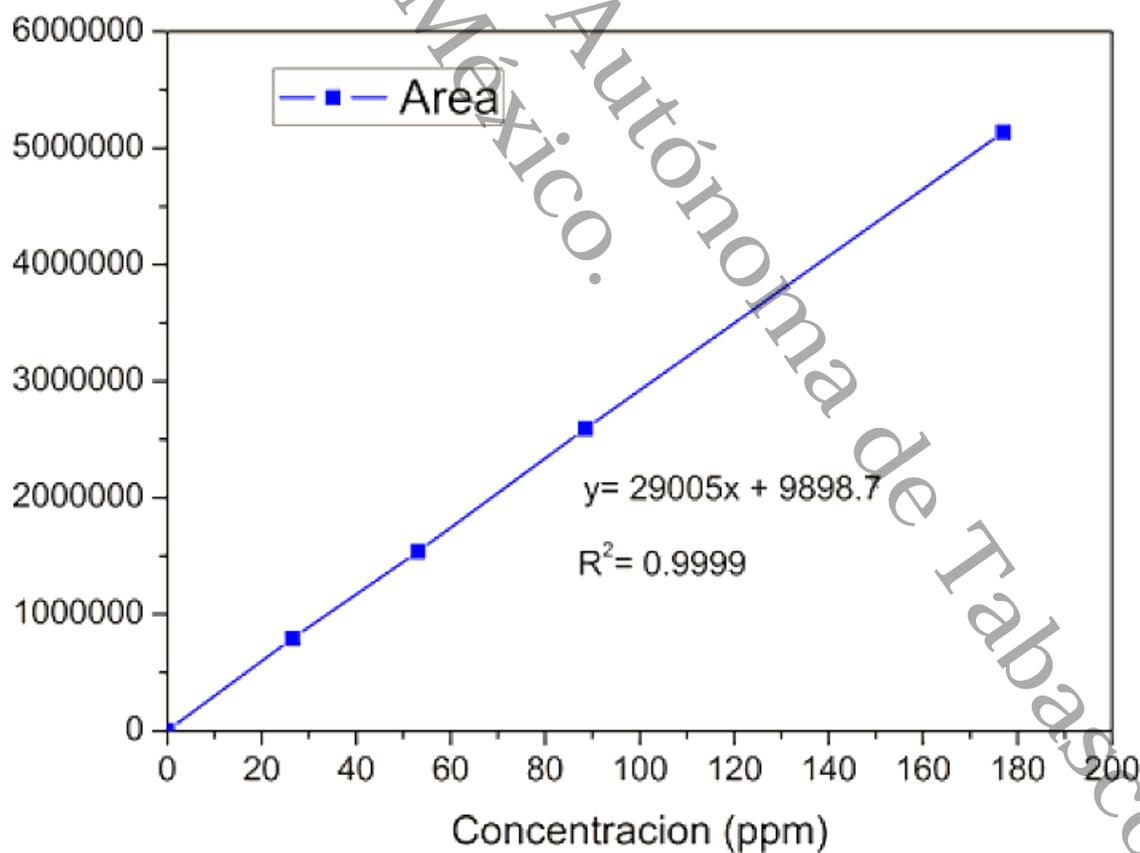
**Tabla A.6.** Superficies metálicas y densidades de algunos metales

Metal	S <sub>G</sub> (m <sup>2</sup> /g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
Ni	654	8.90
W	753	19.35
Au	266	19.32



### A.7. Curva de calibración de 5-HMF en THF

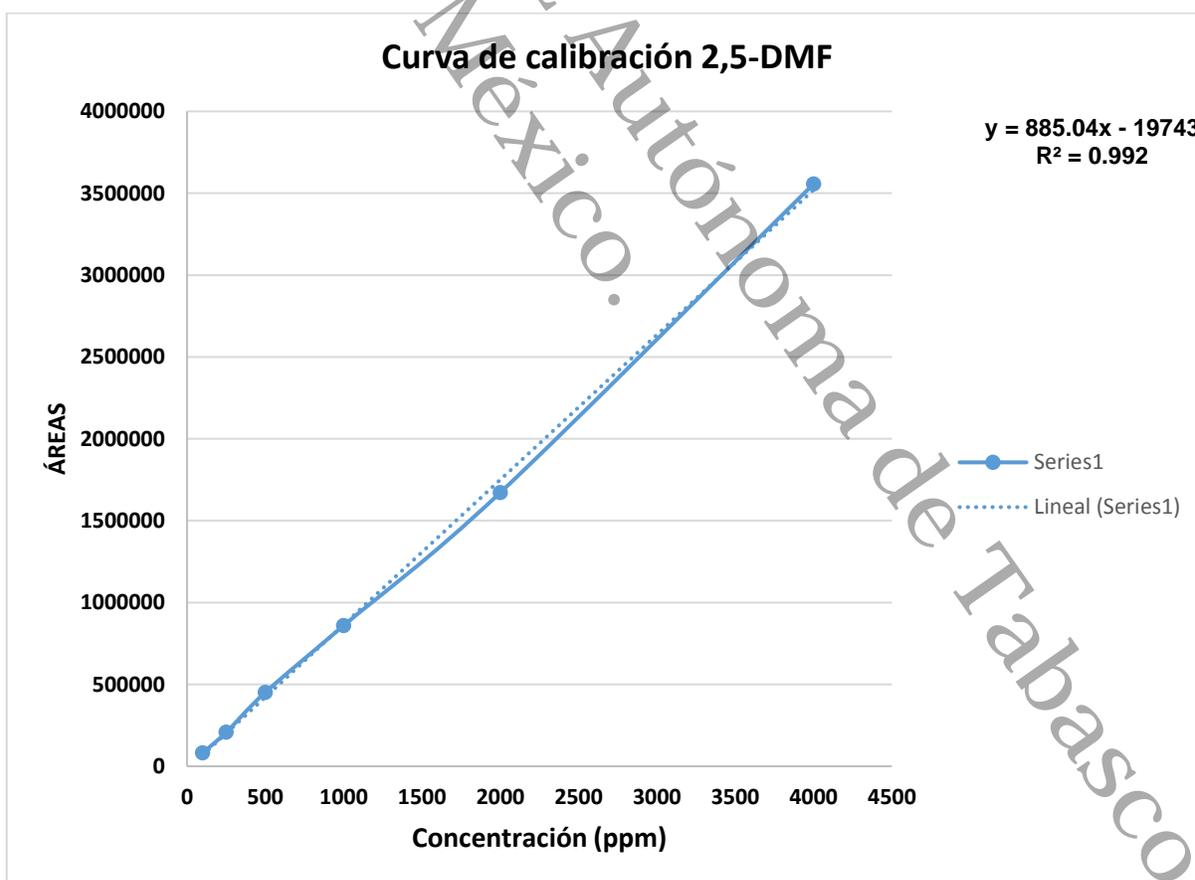
Concentración ppm	Área
176.96	5136194
88.48	2592729
53.09	1538979
26.54	790720
0	0





### A.8. Curva de calibración de 2,5-DMF en THF

Concentración ppm	Área
4000	3556792.2
2000	1671833.5
1000	859571.2
500	451550.6
250	207882.4
100	81481.6
0	0





### A.9. Curva de calibración de $\gamma$ -Valerolactona en Metanol

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

