



# CATÁLISIS PARA EL FUTURO:

Avances en Estructuras, Procesos y Aplicaciones.

CÓRDOBA. 24, 25 Y 26 DE JUNIO DE 2019.

LIBRO DE ACTAS

ORGANIZADORES:





# SECAT'19

CATÁLISIS PARA EL FUTURO:  
Avances en Estructuras, Procesos y Aplicaciones

Reunión de la Sociedad Española de Catálisis  
Córdoba, 24 al 26 de Junio de 2019

---

ORGANIZAN:  
SECAT, Universidad de Córdoba

LIBRO DE ACTAS



# SECAT'19

CATÁLISIS PARA EL FUTURO:  
Avances en Estructuras, Procesos y Aplicaciones

Reunión de la Sociedad Española de Catálisis  
Córdoba, 24 al 26 de Junio de 2019

---

ORGANIZAN:  
SECAT, Universidad de Córdoba

## LIBRO DE ACTAS

Edición a cargo de  
César Jiménez-Sanchidrián  
Felipa M. Bautista Rubio

**UCOPress**  
  
Editorial Universidad de Córdoba

SECAT`19. Catálisis para el futuro: Avances en Estructuras, Procesos y Aplicaciones. Reunión de la Sociedad Española de Catálisis. Córdoba: UCOPress. Editorial Universidad de Córdoba, 2019.

597 pp.

SECAT `19. Catálisis para el futuro: Avances en Estructuras, Procesos y Aplicaciones. Reunión de la Sociedad Española de Catálisis

Córdoba 24 al 26 Junio 2019

© Varios Autores

© UCOPress. Editorial Universidad de Córdoba, 2019

Campus Universitario de Rabanales

Ctra. Nacional IV, km. 396

Tlf: 957 212 165

14071 – Córdoba, España

<http://www.uco.es/ucopress/>

[ucopress@uco.es](mailto:ucopress@uco.es)

Diseño y Maquetación: Esmeeting Spain S.l.

ISBN: 978-84-9927-454-6

*Todos los derechos reservados. Ninguna parte de este libro podrá ser reproducida, traducida, almacenada en ningún sistema de recuperación ni transmitida en forma alguna sin el permiso escrito del editor.*

## COMITÉ LOCAL

**Presidente:** César Jiménez Sanchidrián (Universidad de Córdoba)

**Secretaria:** Felipa M<sup>a</sup> Bautista Rubio (Universidad de Córdoba)

**Alina-Mariana Balu** (Universidad de Córdoba)

**M<sup>a</sup> Salud Climent Bellido** (Universidad de Córdoba)

**M<sup>a</sup> Dolores Esquivel Merino** (Universidad de Córdoba)

**Ángel García Coletto** (Universidad de Córdoba)

**Diego Luna Martínez** (Universidad de Córdoba)

**Rafael Luque Álvarez de Sotomayor** (Universidad de Córdoba)

**Alberto Marinas Aramendía** (Universidad de Córdoba)

**Antonio Romero Reyes** (Universidad de Córdoba)

**Francisco José Romero Salguero** (Universidad de Córdoba)

**José Rafael Ruiz Arrebola** (Universidad de Córdoba)

**Francisco José Urbano Navarro** (Universidad de Córdoba)

## COMITÉ CIENTÍFICO

- **Luis J. Alemany Arrebola** (Universidad de Málaga)
- **Pedro Ávila** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica)
- **Teresa Blasco Lanzuela** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **Juan Angel Botas Echevarría** (Universidad Juan Carlos I)
- **Agustin Bueno López** (Universidad de Alicante)
- **Alfonso Caballero Martínez** (Universidad de Sevilla)
- **Miguel Ángel Cauqui López** (Universidad de Cádiz)
- **Miguel Ángel Centeno Gallego** (Universidad de Sevilla)
- **Antonio Chica Lara** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **Patricia Concepción Heydorn** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **José Carlos Conesa Cegarra** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica)
- **Avelino Corma Canos** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **Vicente Cortés Corberán** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica)
- **Fidel Cunill García** (Universidad de Barcelona)
- **Eva Díaz Fernández** (Universidad de Oviedo)
- **Marcelo Eduardo Domine** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **Marisol Faraldos Izquierdo** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica)
- **José M<sup>a</sup> Fraile** (Universidad de Zaragoza)
- **Juana M Frontela Delgado** (CEPSA. Centro de investigación)
- **Luís M<sup>a</sup> Gandía Pascual** (Universidad Pública Navarra)
- **Enrique García Bordejé** (Instituto de Carboquímica)
- **Avelina García García** (Universidad de Alicante)
- **Andoni Gil Bravo** (Universidad Pública Navarra)
- **Pilar González Marcos** (Universidad del País Vasco)
- **Juan Ramón González Velasco** (Universidad del País Vasco)
- **Antonio Guerrero Ruiz** (Universidad Nacional de Educación a Distancia)
- **José Ignacio Gutiérrez Ortiz** (Universidad del País Vasco)
- **Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz** (Universidad del País Vasco)
- **Javier Herguido Huerta** (Universidad de Zaragoza)
- **Narcís Homs Martí** (Universidad de Barcelona)
- **Maria Ángeles Larrubia Vargas** (Universidad de Málaga)
- **Rubén López Fonseca** (Universidad del País Vasco)
- **José Manuel López Nieto** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **M<sup>a</sup> Rosa Marín Aranda** (Universidad Nacional de Educación a Distancia)
- **Carlos Márquez Álvarez** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica)
- **Agustín Martínez Feliu** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **Joaquín Martínez Triguero** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **José Antonio Mayoral Murillo** (Universidad de Zaragoza)
- **Juan Antonio Melero Hernández** (Universidad Rey Juan Carlos)
- **Mario Montes Ramírez** (Universidad del País Vasco)
- **Antonio Monzón Bescós** (Universidad de Zaragoza)
- **José Antonio Odriozola Cordón** (Universidad de Sevilla)
- **Salvador Ordóñez García** (Universidad de Oviedo)



- **Antonio Eduardo Palomares Gimeno** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **Joaquín Perez-Pariente** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica)
- **Francisco J Plou Gasca** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica)
- **Pilar Ramírez de la Piscina Millán** (Universidad de Barcelona)
- **Fernando Rey García** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **Enrique Rodríguez Castellón** (Universidad de Málaga)
- **Inmaculada Rodríguez Ramos** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica)
- **Mcarmen Román Martínez** (Universidad de Alicante)
- **Pilar Salagre Carnero** (Universidad Rovira e Virgili)
- **Paula Sánchez Paredes** (Universidad de Castilla-La Mancha)
- **Enrique Sastre de Anés** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica)
- **Antonio Sepúlveda Escribano** (Universidad de Alicante)
- **David Serrano Granados** (Instituto IMDEA Energía)
- **José Luis Valverde Palomino** (Universidad de Castilla-La Mancha)

## **ORGANISMOS COLABORADORES**

Instituto Universitario de Nanoquímica, Facultad de Ciencias de Córdoba,  
Ayuntamiento de Córdoba

## **ENTIDADES COLABORADORAS**

Fundación CEPSA, Bonsai, NETZSCH, Hiden Analytical, Iberfluid instruments,  
PID Eng & Tech, InProcess Instruments, Fundación Ramón Areces, IESMAT,  
Linde, MTB, COVAP, Denominación de Origen Montilla-Moriles, Palacio de  
Viana-Fundación Cajasur, Olivarera Los Pedroches

## PRESENTACIÓN

Las Reuniones Bienales de la Sociedad Española de Catálisis han sido tradicionalmente un encuentro entre los Grupos de Investigación en Catálisis españoles para dar a conocer sus últimas actividades, establecer planes de colaboración, concertar intercambio de personas entre los Equipos y, sobre todo, para aprender unos de otros. Otra riqueza de estas Bienales es que refuerzan las relaciones personales entre los investigadores del área.

La Catálisis en España ha crecido considerablemente en los últimos decenios y los Grupos de Investigación españoles han conseguido situarse en los mismos niveles de eficacia e innovación que los de los países más desarrollados y ello ha contribuido a un notable avance industrial para nuestro país. Es inimaginable un desarrollo desacoplado entre la Catálisis y la Industria Química. En la actualidad, este binomio es evidente y es cada vez más fuerte

No obstante, a pesar de los avances y del crecimiento conseguido, la sociedad nos demanda nuevas metas más novedosas, de consecución más rápida y menos costosas. Pero los objetivos industriales y sociales han ido cambiando y los de la Catálisis, siempre al servicio de ambas, también. Y a ello puede contribuir nuestro trabajo decididamente. Ya no es sólo son la Industria del Refino o del Automóvil las que impulsan y estimulan a la Catálisis, o viceversa, como en tiempos pasados. Ahora términos como Quimioenergía, Cambio Climático, Medioambiente, Nanoquímica, Nuevos Materiales, Reciclado de materiales, y otros, son términos que potencian nuestras investigaciones, que titulan áreas prioritarias e inspiran nuestros proyectos.

Conscientes de todo ello propusimos este título para la Reunión SECAT 19 a celebrar en Córdoba, SECAT'19: **“CATALISIS PARA EL FUTURO: Avances en Estructuras, Procesos y Aplicaciones”**, desde la convicción de que abarca muchas de las cuestiones que la sociedad nos plantea y cuyas respuestas podrían contribuir a mejorar el bienestar de todos los seres vivos de la Tierra.

La evolución de estas Reuniones ha sido constante y progresiva: hemos crecido desde considerar al centro activo como un simple protón hasta atribuir el fenómeno catalítico a una acción compleja de varios factores estructurales, superficiales y morfológicos del catalizador, inspirándonos muchas veces en la biomimesis, es decir, observando cómo lo hace la Naturaleza mediante enzimas para conseguir con nuestros catalizadores procesos altamente estereoespecíficos o estereoselectivos como ella. A pesar de esta magnífica referencia que son los procesos biosintéticos, en el tema de la quiralidad, empleando catalizadores heterogéneos, para conseguir compuestos enantiopuros, nos queda aún un largo camino por recorrer. Pero lo andaremos, sin duda. Han quedado atrás los ensayos de acierto y error con los que hace años trabajábamos; ahora actuamos sobre bases de conocimiento mejor establecidas, con predicciones

más sólidas y fundadas en datos muy contrastados; así los avances son mucho más rápidos y la diana objetivo se consigue con menor número de ensayos, de tiempo y de inversión. Las bases de datos de las que podemos disponer en la actualidad son impresionantes.

El colectivo de investigadores de nuestra SECAT dispone de una amalgama de características muy enriquecedoras: experiencia y sabiduría animadora en los investigadores sénior, grandes conocimientos, dinamismo y buena preparación en los investigadores maduros, y entusiasmo y energía desbordante en los jóvenes. Ello nos va a permitir abordar, con muchas garantías de éxito, los retos de futuro que se nos presentan, como son: la formación de nuevos materiales que posean nuevas estructuras y arquitecturas, y por ello nuevas propiedades; el desarrollo y aplicación de los materiales híbridos, la modificación regulada de superficies, la formación de sólidos quirales decorados o estructurados eficaces, la interpretación de los códigos de transducción quiral, la activación química del CO<sub>2</sub>, el diseño y aplicación de las quimioenzimas, el aprovechamiento adecuado de la biomasa residual, la mejora del medioambiente, la economía del hidrógeno, etc.

Por ello, nuestros esfuerzos deben ir dirigidos a descubrir nuevos materiales con nuevas estructuras que posibiliten acciones catalíticas y procesos en medio acuoso, a menor temperatura, con la mayor simplicidad posible.....; debemos aprovechar los avances tecnológicos de que disponemos para desarrollar procesos más limpios y selectivos, menos contaminantes, menos exigentes energéticamente y con factores de eficacia muy favorables. Y, finalmente, debemos sondear y descubrir todas aquéllas aplicaciones para las que nuestros catalizadores tengan posibilidades, que lleven a aumentar y mejorar la cantidad de alimentos, de medicamentos, de productos sanitarios y de belleza, que actúen sobre los materiales reusables y reciclables, que procuren atmósferas saludables y agradables, que contribuyan al bienestar individual y social de los individuos, que estrechen la franja de desigualdad entre los pueblos y entre los individuos.

Si esta SECAT'19 de Córdoba contribuye no sólo a aumentar nuestros conocimientos como investigadores, sino también a la toma de conciencia colectiva y a la solución de algunos de estos problemas, quedaremos extraordinariamente satisfechos y el esfuerzo que hemos realizado para su organización desde la Universidad de Córdoba se verá plenamente recompensado.

Deseo a todos unas provechosas y enriquecedoras jornadas científicas y una feliz estancia en esta maravillosa ciudad de Córdoba, única en España con cuatro denominaciones Patrimonio de la Humanidad. Os animo también a descubrirlas.

César Jiménez-Sanchidrián

Presidente del Comité Organizador

## ÍNDICE

ÍNDICE DE TRABAJOS.....	13
CONFERENCIAS PLENARIAS.....	39
CONFERENCIAS KEYNOTE.....	46
COMUNICACIONES ORALES.....	54
COMUNICACIONES FLASH.....	283
COMUNICACIONES PÓSTER.....	343
ÍNDICE DE AUTORES.....	575

# ÍNDICE DE TRABAJOS

## CONFERENCIAS PLENARIAS

- PL.1** Óxidos metálicos multifuncionales con estructura tipo bronce y sus aplicaciones catalíticas  
*José Manuel López Nieto*
- PL.2** Integration of heterogeneous catalysis in biorefinery and biomass conversion  
*Bert F. Sels*
- PL.3** Solid catalyst desing for closed CO2 cycles  
*Regina Palkovits*
- PL.4** Casi todo lo que nos rodea proviene del petróleo, todo se ve afectado por el petróleo  
*Juana Frontela*

## CONFERENCIA KEYNOTE

- K.1** Transformación catalítica de la glicerina, subproducto en la obtención de biodiésel, en productos de interés en química fina e industrial  
*Rafael Estévez Toledano*
- K.2** Síntesis de materiales híbridos metal-orgánicos estructurados a partir de unidades unidimensionales. Estudio de sus propiedades y aplicaciones.  
*José María Moreno Rodríguez*

## COMUNICACIÓN ORALES

- O.001** Catalizadores zeolíticos nanocristalinos: síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas  
*Eva María Gallego Sánchez, Cecilia Paris Carrizo, María Rocío Díaz Rey, Marta Martínez Armero, Joaquín Martínez Triguero, Cristina Martínez Sánchez, Manuel Moliner Marín, Avelino Corma Canós*
- O.002** MW - Synthesis of Ag nanoclusters with extraordinary catalytic activity: from batch to continuous process.  
*Roberta Manno, Victor Sebastian, Reyes Mallada, Jesús Santamaría*
- O.003** Protonación Diastereoselectiva de Bencil-efedrina y Bencil-pseudoefedrina por efecto de confinamiento en materiales nanoporosos  
*David Nieto Hernández, Joaquín Pérez Pariente, Enrique Toran, Luis Gómez Hortiguela*

- O.004** Stabilizing Ni on a pyrochlore matrix for CO<sub>2</sub> reforming reactions: Ni in or Ni out of the inorganic lattice?  
*Estelle Le Sache, Laura Pastor-Pérez, Ana Iglesias-Juez, Enrique Ramos-Fernandez, Tomas Ramirez Reina*
- O.005** Influencia de la topología de la red zeolítica en la separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>  
*Eduardo Pérez Botella, Miguel Palomino Roca, Susana Valencia Valencia, Fernando Rey García*
- O.006** 3D Printed Floating Photocatalysts for Wastewater Treatment  
*Antonio Nieto-Márquez, María José Martín De Vidales, David Morcuende, Evangelina Atanes, Fernando Blaya, Enrique Soriano, Francisco Fernández*
- O.007** Implementación y puesta en marcha de la técnica Inverse Steric Exclusion Chromatography (ISEC) para determinar la morfología de materiales poliméricos utilizados como soportes catalíticos  
*Rodrigo Soto, Eliana Ramírez, Montserrat Iborra, Roger Bringué, Fidel Cunill*
- O.008** Intensificación de procesos en reactores monolíticos para la síntesis de Fischer-Tropsch: Consideraciones de la carga volumétrica  
*María Ibañez, Oihane Sanz, Mario Montes*
- O.009** Efecto del método de síntesis de las perovskitas BaMnO<sub>3</sub> y BaMn<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> en la actividad para la oxidación catalizada de carbonilla diésel asistida por NO<sub>2</sub>  
*Verónica Torregrosa Rivero, Vicente Albaladejo Fuentes, María Salvadora Sánchez Adsuar, María José Illán Gómez*
- O.010** Estudio de la bifuncionalidad de los catalizadores de Pt/SBA-15 para la reacción de HDO de dibenzofurano: ¿adición de Mo o uso de un soporte ácido?  
*Daniel Ballesteros Plata, Antonia Infantes Molina, Enrique Rodríguez Castellón*
- O.011** Efecto del método de preparación del catalizador MnOX-CeO<sub>2</sub> en la eliminación conjunta de dioxinas y NOX en gases residuales de incineradora  
*Juan Alberto Martín Martín, Jerai Sánchez Robles, María Pilar González Marcos, Asier Aranzabal Maiztegui, Juan Ramón González Velasco*
- O.012** Reducción catalítica de nitrato en aguas: influencia de la composición del agua en la actividad catalítica  
*Inés Sanchis Pérez, Alejandro Herrero Pizarro, Juan José Rodríguez Jiménez, Elena Díaz Nieto, Ángel Fernández Mohedano*
- O.013** Escalado de papeles cerámicos catalíticos para la eliminación de hollín diésel  
*Nicolas Sacco, Ezequiel Banús, Juan Pablo Bortolozzi, Eduardo Miró, Viviana Milt*
- O.014** N<sub>2</sub>O - a forgotten greenhouse gas - decomposition by Rh/CeZr catalysts  
*Sonia Gil Villarino, Diego López-Fernandez, Ángel Caravaca, Philippe Vernoux*

- O.015** CO<sub>2</sub> valorisation via Reverse Water-Gas Shift reaction using multicomponent Fe/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts  
*Liuqingqing Yang, Laura Pastor Pérez, J.J Villora-Picó, Sai Gu, A. Sepúlveda-Escribano Tomas Ramirez Reina*
- O.016** Avances en la comprensión de la naturaleza de los sitios activos en catalizadores cobre/ceria-zirconia para la oxidación de CO a muy bajas temperaturas  
*Juan Carlos Martínez Munuera, Víctor Serrano Martínez, Javier Giménez Mañogil, Avelina García García*
- O.017** Actividad catalítica de nanoclústeres de oro inmovilizados sobre materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino.  
*Ana Mato, Javier Agundez, Álvaro Mayoral, Joaquín Pérez Pariente*
- O.018** Descifrando el efecto del Na residual en los precursores de catalizadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la síntesis de metanol  
*Jorge Llorente Criado, R. Guil-López, N. Mota, E. Millán, B. Pawelec, R. García, R. M. Navarro and J.L.G. Fierro*
- O.019** Óxidos mixtos Metal-Cu-Mg-Al derivados de hidrotalcitas como catalizadores altamente modulables para la deshidratación selectiva de glicerol a hidroxiacetona  
*Jaime Mazarío Santa Pau, María Ventura Sánchez-Hornero, Patricia Concepción, Marcelo E. Domine*
- O.020** Estructura jerarquizada en el límite inferior de la relación silicio/aluminio: ¿mesoporosidad en zeolita LSX?  
*I. Montes, José María Gómez Martín, E. Díez, A. Rodríguez, A. Lorente*
- O.021** Obtención de catalizadores ácidos, a partir de hueso de aceituna, para su aplicación en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-Butanol.  
*Rafael Carlos Estévez Toledano, Laura María Aguado Deblas, Felipa María Bautista Rubio, Diego Luna Martínez, Álvaro Caballero Amores*
- O.022** Synthesis of Carbon Nanotube Fibers (CNTs) by Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition (FC-CVD)  
*Luis Arévalo Nogales, Juan José Vilatela García*
- O.023** Modelado cinético de la oligomerización de 1-buteno a combustibles sobre un catalizador de zeolita HZSM-5  
*Marta Díaz Muñoz, Eva Epelde Bejerano, Ainara Ateka Bilbao, Andrés Tomás Aguayo Urquijo, Javier Bilbao Elorriaga*
- O.024** Structure-activity relationships of Cu-Co/?-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the furfural transformation into 2-methylfuran.  
*Alberto Barranca Jiménez, Pedro Luis Arias Ergueta, Iñaki Gandarias Goikoetxea, Iker Aguirrezabal Tellería*

- O.025** Diseño de sitios activos en catalizadores de Ni-CeO<sub>2</sub> para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>  
*Andrea Cárdenas Arenas, Esther Bailón García, Arantxa Davó Quiñoner, Dolores Lozano Castelló, Agustín Bueno López, Adrián Quindimil, Beñat Pereda Ayo, Jose Antonio González Marcos, Juan Ramón González Velasco*
- O.026** Estudio mediante gases isotópicos y espectroscopia DRIFT in-situ del mecanismo de metanación de CO<sub>2</sub> en catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
*Andrea Cárdenas Arenas, Esther Bailón García, Arantxa Davó Quiñonero, Dolores Lozano Castelló, Agustín Bueno López, Adrián Quindimil, Beñat Pereda Ayo, José Antonio González Marcos, Juan Ramón González Velasco*
- O.027** Oxidación de metano sobre catalizadores de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> soportados sobre magnesia-alúmina y ceria alúmina  
*Andoni Choya Atencia, Beatriz De Rivas Martín, Jose Ignacio Gutiérrez Ortiz, Rubén López Fonseca*
- O.028** Reducción de glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno sobre catalizadores Ni-Raney  
*Beatriz García Sánchez, J. Iglesias, J. Moreno, J.A. Melero, G. Morales*
- O.029** Catalizadores de MnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-sepiolita activos en la reacción de SCR a baja temperatura: influencia de la composición y de las condiciones de operación.  
*Ana Serrano-Lotina, Ana Iglesias Juez, Pedro Ávila García*
- O.030** Deshidratación de glucosa a 5-hidroximetilfurfural mediante sílices mesoporosas dopadas con circonio.  
*Sandra Mérida Morales, Cristina García Sancho, María José Ginés Molina, Juan Antonio Cecilia Buenestado, Ramón Moreno Tost, Pedro Jesús Maireles Torres*
- O.031** Reducción catalítica selectiva de NO con catalizadores de Mn y Fe soportados sobre distintos materiales  
*Irene López Hernández, Nada Ben Younes, Teresa Blasco, Joaquín Martínez Ortigosa, Jesús Mengual, Antonio Eduardo Palomares Gimeno*
- O.032** Hidrodesoxigenación de guaiacol sin H<sub>2</sub> añadido sobre catalizadores de Pt soportado en carbones dopados con nitrógeno  
*Juan José Villora Picó, Wei Jin, Laura Pastor Pérez, María Mercedes Pastor Blas, Tomás Ramírez Reina, S Gu, Antonio Sepúlveda Escribano*
- O.033** Síntesis de nanomateriales carbonosos mediante CCVD de metano con catalizadores de Co/CDC. Influencia de la adición de Cu o Mn.  
*Wilson Henao, Pilar Tarifa, Fernando Cazaña, Nieves Latorre, Eva Romeo, Antonio Monzón*
- O.034** Actividad y estabilidad de catalizadores de Ni-Mg(Ce) soportados en carbón derivado de celulosa durante la hidrogenación de CO<sub>2</sub>  
*María Del Pilar Tarifa Sánchez, Juan Espino, Fernando Cazaña Pérez, Víctor Sabastián Cabeza, Nieves Latorre Sierra, Eva Romeo Salazar, Antonio Monzón Bescós*



- O.035** Reformado con vapor de bio-oil completo sobre catalizadores de Rh soportados  
*Naiara García Gómez, Beatriz Valle, Aingeru Remiro, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo*
- O.036** Efecto de la salinidad en el reformado en fase acuosa de aguas residuales de la industria de producción de zumos de frutas  
*Adriana Souza De Oliveira, Blanca Saenz De Miera, José Alberto Baeza, Luisa Calvo, Juan José Rodríguez, Miguel Ángel Gillarranz*
- O.0.37** Estudio de catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> con distinta nanomorfología para reformado de etanol  
*Patricia Pérez Bailac, Laura Pascual, Vicente Cortés Corberán, Arturo Martínez Arias*
- O.039** Influencia de los centros ácidos en catalizadores tipo Ag-Zeolitas en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO  
*Joaquín Martínez Ortigosa, Christian Wittee Lopes, Kinga Gora Marek, Giovanni Agostini, Karolina Tarach, Antonio Eduardo Palomares, Fernando Rey, Teresa Blasco*
- O.040** Estudio espectroscópico operando DRIFTS-MS del efecto promotor del potasio sobre un catalizador Ni-K/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en la reacción de reformado seco de metano  
*Lola Azancot, Luis. F Bobadilla, Francisca Romero-Sarria, Miguel A. Centeno, José A. Odriozola*
- O.041** Síntesis de precursores de poliuretano empleando Zr-MOF-808@MCM-41 como catalizador heterogéneo  
*Sergio Rojas Buzo, Pilar García García, Avelino Corma Canós*
- O.042** Influencia del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O sobre la eliminación de NO<sub>x</sub> de sistemas combinados NSR (basado en perovskita)-SCR  
*Jon Ander Onrubia Calvo, Iñigo Cabrejas Cobo, Beñat Pereda Ayo, Juan Ramón González Velasco*
- O.043** Mejorando la respuesta catalítica y resistencia térmica en el sistema Au/YSZ: efecto estabilizador del CeO<sub>2</sub> nanoestructurado  
*Ramon Manzorro, William E. Celín, Susana Trasobares, Jose J. Calvino, J. Antonio Perez-Omil*
- O.044** Estudio de las propiedades catalíticas de materiales Al-SBA-15 modificados con NH<sub>4</sub>F en la esterificación del ácido valérico.  
*Miguel Blanco-Sánchez, Noelia Lázaro, Ana Franco, Antonio Pineda, Alina Balu, Antonio A. Romero, Rafael Luque*
- O.045** Diseño de soportes monolíticos mediante impresión 3D para su aplicación en la reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PROX)  
*Cristian Yesid Chaparro Garnica, Esther Bailón García, Arantxa Davó Quiñonero, Dolores Lozano Castelló, Agustín Bueno López*
- O.046** Nuevos catalizadores basados en MoxC soportado para la reducción de CO<sub>2</sub> a CO  
*Arturo Pajares, Xianyun Liu, Narcís Homs, Pilar Ramírez De La Piscina*

- O.047** Catalizadores bimetálicos PdAu/C soportados sobre carbón para la producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico  
*José Luis Santos Muñoz, Claudia León Fernández, Svetlana Ivanova, Miguel Ángel Centeno, José Antonio Odriozola*
- O.048** Aerogeles de grafeno modificados con nitrógeno y nanopartículas de Ti y Co como electrocatalizadores para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno.  
*José Manuel Luque Centeno, María Victoria Martínez Huerta, David Sebastián Del Río, Vincenzo Baglio, King L. Yeung, María Jesús Lázaro Elorri*
- O.049** Estudio de los sistemas Mo/ZSM-5 en la dehidroaromatización de metano  
*Angeles Lopez Martin, Gerardo Colón Ibáñez, Alfonso Caballero Marínez*
- O.050** Viabilidad de dos catalizadores zeolíticos para el proceso MTH en lecho fluidizado  
*Diego Zapater, Andrés Sanz-Martínez, Javier Lasobras, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menéndez*
- O.051** Desarrollo de catalizadores de cobalto soportados sobre alúmina estables y selectivos en la síntesis de Fischer-Tropsch.  
*Antonio Miguel Berenguer Ruiz, Jose Antonio Díaz, Teresa Andreu*
- O.052** Producción de hidrógeno a partir de la descomposición del ácido fórmico catalizada por PdCo/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
*Miriam Navlani-García, David Salinas-Torres, Kohsuke Mori, Yasutaka Kuwahara, Hiromi Yamashita*
- O.053** Economically viable biomass upgrading: hydrogen free HDO reactions using noble metal based catalysts supported on activated carbon  
*Jose Luis Santos, Wei Jin, Laura Pastor Perez, Miguel Angel Centeno, Tomas Ramirez Reina*
- O.054** Composites basados en carbón activado derivado de hueso de oliva y nanobarras de MnO<sub>2</sub> para su uso como cátodos en baterías sostenibles LI-S.  
*Fernando Luna Lama, Celia Hernández Rentero, Álvaro Caballero Amores, Julián Morales Palomino*
- O.056** Synthesis of hydrotalcite-like compounds from aluminum saline slag wastes for the removal of diclofenac and salicylic acid under UV radiation  
*Leticia Santamaría, Miguel A. Vicente, Sophia Korili, Antonio Gil*
- O.057** Efecto sinérgico de pH y presencia de potasio en la condensación aldólica de furfural y ciclopentanona en un reactor de lecho fijo  
*Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez*

- O.058** Reformado en fase líquida de derivados de la biomasa con Pt/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Influencia de las variables de operación en la producción de hidrógeno  
*Alberto José Reynoso Estévez, Jose Luis Ayastuy, Adriana Morales Marín, Unai Iriarte Velasco, Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz*
- O.059** Valorización de huesos de aceituna para la obtención de furfural en presencia de gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaCl<sub>2</sub>  
*Inmaculada Fúnez Núñez, Cristina García Sancho, Juan Antonio Cecilia Buenestado, Ramón Moreno Tost, Luis Serrano Cantador, Pedro Jesús Maireles Torres*
- O.060** Obtención de productos de elevado valor añadido a partir de fenol mediante un sistema catalítico tándem Ni Raney / Al-SBA-15 asistido por 2-propanol  
*Alba María García-Minguillán García, Laura Briones Gil, José María Escola Sáez, Juan Ángel Botas Echevarría, David Pedro Serrano Granados*
- O.061** Nanopartículas de Cu, Ag y Cu-Ag soportadas en grafito empleadas como catalizadores en la reacción de deshidrogenación de etanol.  
*José María Conesa Alonso, María V. Morales Vargas, Cristina López Olmos, Antonio Guerrero Ruiz, Inmaculada Rodríguez Ramos*
- O.062** Aumento de la actividad, estabilidad y tolerancia a las impurezas de H<sub>2</sub>S mediante el uso de CeO<sub>2</sub> como promotor en la metanación de CO<sub>2</sub>  
*Andreina Alarcón, Jordi Guilera, Teresa Andreu*
- O.063** Condensación aldólica de moléculas plataforma derivadas de la biomasa con catalizadores basados en Zr  
*Juan Antonio Melero Hernández, Gabriel Morales Sánchez, Jose Iglesias Morán, Marta Paniagua Martín, Ricardo Bermejo De Val, Clara López-Aguado Sánchez, Daniel De La Flor Sánchez*
- O.064** Metanación de CO<sub>2</sub> en lecho fluidizado: Alternativa al lecho fijo para catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
*Andrés Sanz-Martínez, Daniel Aylagas, Iván Esteban, Paul Durán, Eva Francés, Javier Herguido, José Angel Peña*
- O.065** Comportamiento dinámico del catalizador CuO/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en condiciones de reformado de metanol con vapor de agua (MSR)  
*Daniel Ruano Sánchez, Jorge Cored, Virginia Pérez-Dieste, Patricia Concepción*
- O.066** Estructura y Actividad de Catalizadores Cu/ZnO Co-modificados con Aluminio y Galio para la Síntesis de Metanol  
*Rut Guil López, Noelia Mota Toledo, Jorge Llorente Criado, Elena Millán Ordóñez, Bárbara T. García Pawelec, R. García, Rufino Manuel Navarro Yerga, Jose Luis García Fierro*
- O.067** Metanación de CO<sub>2</sub> mediante plasma-catálisis: aumento de la eficiencia energética a través del control de la temperatura  
*Martí Biset Peiró, Rubén Mey, Jordi Guilera, Teresa Andreu*

- O.068** Hidrogenación del dióxido de carbono a partir de la reacción de Sabatier empleando catalizadores estructurados metálicos.  
*Juan Carlos Navarro, Leidi Marcela Martínez, Miguel Angel Centeno, Oscar Hernando Laguna, Jose Antonio Odriozola*
- O.069** Pirólisis catalítica de residuos lignocelulósicos sobre zeolita KH-ZSM-5 con propiedades ácido-base  
*Luis Miguel López Renau, Héctor Hernando Marcos, Laura García Pina, Gema Gómez-Pozuelo, Juan Ángel Botas Echevarría, David Pedro Serrano Granados*
- O.070** Influence of the bimetallic character on the performance of MoCoP and MoFeP catalysts for methyl laurate hydrotreating compared with monometallic catalysts.  
*María Consuelo Álvarez Galván, José Miguel Campos Martín, Diana García Pérez, María Del Carmen Capel Sánchez, Gema Blanco Brieva, Silvia Morales De La Rosa, José Luis García Fierro*
- O.071** Obtención de THFA a partir de furfural utilizando catalizadores de Ni-Cu soportados en hectorita mesoporosa. Influencia del uso de furfural obtenido a partir de biomasa.  
*Vladimir Sánchez Gonzaga, Anton Dafinov, Yolanda Cesteros Fernández, Pilar Salagre Carnero*
- O.072** Influencia del Al en la actividad de catalizadores Ni-(Al)-MCM-41 para la oligomerización de etileno  
*Sara Moussa, Patricia Concepción, María A. Arribas, Agustín Martínez*
- O.073** Catalizadores Ru-Zr-SBA-15 para la transformación de glucosa en sorbitol: influencia de la cantidad de zirconio y su especiación.  
*Jovita Moreno Vozmediano, José Iglesias Morán, Gabriel Morales Sánchez, Juan Antonio Melero Hernández, José Luis García Fierro, Rebeca Sánchez Vázquez, Alberto Cubo Contreras*
- O.074** Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells  
*Alexander Davis Jodlowski, Cristina Roldán-Carmona, Giulia Grancini, Manuel Salado, Maryline Ralairisoa, Shahzada Ahmad, Norbert Koch, Luis Camacho, Gustavo De Miguel, Mohammad, Khaja Nazeeruddin*
- O.075** Hidrogenación de cinamaldehído en celda electroquímica tipo PEM: Optimización de la carga de metal activo y el pH durante la síntesis.  
*María José Torres Gómez - Calcerrada, Paula Sánchez Paredes, Antonio De Lucas Consuegra, José Luis Valverde Palomino, Ana Raquel De La Osa Puebla*
- O.076** Producción de líquidos orgánicos mediante reformado electroquímico de etanol en celda PEM: influencia del pH durante el proceso de síntesis.  
*Alberto Rodriguez Gomez, Ana Raquel De La Osa Puebla, Antonio De Lucas Consuegra, José Luis Valverde Palomino*

- O.077** Heterogeneización del proceso continuo para la conversión de glicerol a Solketal utilizando un catalizador estructurado monolítico de base carbonosa  
*Vanessa Domínguez Barroso, Concepción Herrera, M. A. Larrubia, Luis Alemany*
- O.078** Catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con Cu eficientes en el reformado con vapor de metanol para la producción de corrientes enriquecidas en hidrógeno  
*Rafael González Gil, Concepción Herrera, María Ángeles Larrubia, Izabela Stefanowicz-Pięta, Luis J. Alemany*
- O.079** Materiales híbridos multifuncionales para la producción de combustibles solares por fotosíntesis artificial  
*Alba García Sanchez, Carmen García Perez Calixto, Elena Alfonso, Patricia Reñones, Miguel Gomez, Ignacio Villar, Mariam Barawi, Fernando Fresno, Marta Liras, Victor A, De La Peña Oshea*
- O.080** Funcionalización de organosílicas periódicas mesoporosas y su aplicación en la reacción de oxidación de estireno  
*Juan Amaro Gahete, María De Los Ángeles Navarro Núñez, Daniel Cosano Hidalgo, José Rafael Ruiz Arrebola, César Jiménez Sanchidrián, Francisco José Romero Salguero, Dolores Esquivel Merino*
- O.081** Estudio de la actividad catalítica de óxidos mixtos de Mg/Al en la reacción de condensación aldólica del furfural.  
*Almudena Parejas Barranco, Jesús Hidalgo-Carrillo, Daniel Cosano, José Rafael Ruiz, Alberto Marinas, César Jiménez-Sanchidrián, Francisco J. Urbano.*
- O.082** Estudio de la reacción de síntesis de ZIF nanométricos e híbridos y su aplicación en la captura de CO<sub>2</sub> en procesos de precombustión  
*Javier Sanchez Lainez, Adrián Veiga, Beatriz Zornoza, Carlos Téllez, Joaquín Coronas*
- O.083** Viabilidad de procesos catalíticos comerciales para aromatización de hidrocarburos alifáticos ligeros C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>  
*Marta Bregua De La Sotilla, Carlos Alberto Prieto Velasco, Juana Frontela Delgado*
- O.084** Producción de combustibles mediante el hidrocraqueo de ceras de pirólisis  
*Francisco Javier Vela Díaz, Roberto Palos, Alazne Gutiérrez, Idoia Hita, José M. Arandes*
- O.085** Conversión catalítica de azúcares a derivados de ácido láctico mediante catalizadores heterogéneos  
*Óscar De La Iglesia Pedraza, Beatriz Murillo Esteras, Beatriz Zornoza Encabo, Marta Navarro Rojas, Carlos Téllez Ariso, Joaquín Coronas Ceresuela*
- O.086** Efecto de promotores en la síntesis y propiedades catalíticas para deshidrogenación oxidativa de etano de catalizadores Mo-V-Me-O.  
*Agustín De Arriba Mateos, Daniel Delgado Muñoz, Benjamín Solsona Espriu, José Manuel López Nieto*

- O.087** Efecto de promotores y soportes en catalizadores basados en óxido de níquel para la deshidrogenación oxidativa de etano  
*Daniel Delgado, Benjamín Solsona, Rut Sanchís, Enrique Rodríguez-Castellón, José Manuel López Nieto*
- O.088** Oligomerización de olefinas C5 con nano-ferrieritas  
*María Del Rocío Díaz Rey, Vicente Juan Margarit, María Teresa Navarro, Cristina Martínez Sánchez, Avelino Corma*
- O.089** Estudio teórico del origen de la selectividad del proceso MTO catalizado por zeolitas de poro pequeño.  
*P. Ferri, Ch. Li, M. Boronat, M. Moliner, Avelino Corma Canós*
- O.090** Oxidación parcial de metano y metanol en catalizadores mixtos FeOx-MoOx/SiO2  
*William Giovanni Cortés Ortiz, José Manuel López Nieto, Benjamín Solsona, Carlos Alberto Guerrero Fajardo*
- O.091** Obtención de metanol a partir de metano en condiciones oxidantes sobre óxidos de cobre soportados en zeolitas  
*Mauro Ma Izaguirre, Pablo Marín, Salvador Ordonez*
- O.092** Captura de CO2 y metanación in situ sobre catalizadores duales: 10Ni10Na2CO3/?-Al2O3. Efecto de la temperatura de calcinación  
*Alejandro Bermejo López, Beñat Pereda Ayo, Juan Ramón González Velasco, José Antonio González Marcos*
- O.093** Modelado y simulación de la captura de CO2 y metanación in situ sobre el catalizador dual 4Ru10Na2CO3/?-Al2O3  
*Alejandro Bermejo López, Beñat Pereda Ayo, Juan Ramón González Velasco, José Antonio González Marcos*
- O.094** Cinética de la metanación de CO2 sobre catalizador Ni-La/Na-BETA  
*Adrián Quindimil Rengel, Kevin Alconada, Unai De La Torre Larrañaga, José Antonio González Marcos, Juan Ramón González Velasco*
- O.095** Estudio mediante espectroscopias in situ del efecto promotor de Ru en catalizadores Co/TiO2 para la síntesis de Fischer-Tropsch  
*Francine Bertella, Patricia Concepción, Christian W. Lopes, Giovanni Agostini, Agustín Martínez*
- O.096** Efecto de la adición de Ni a la perovskita La0,9Sr0,1FeO3 para la producción de gas de síntesis en procesos cíclicos de reformado de CH4 y disociación de CO2  
*Daniel Sastre, David Serrano, Patricia Pizarro, Juan M. Coronado*
- O.097** Oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas con TiO2 en microrreactores  
*Javier Fernández Catalá, Germán Garrigós Pastor, Ángel Berenguer Murcia, Diego Cazorla Amorós*

- O.098** Estudio del efecto del tamaño de cristal de zeolita en sistemas híbridos TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 para la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas  
*Miriam Sánchez Rubio, Javier Fernández Catalá, Ángel Berenguer Murcia, Diego Cazorla Amorós*
- O.099** Inmovilización in-situ y post-síntesis de lipasa CaLB sobre el MOF NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)  
*Victoria Gascon, Mayra B. Jimenez, Rosa M. Blanco, Manuel Sánchez-Sánchez, María Asunción Molina Esquinas*
- O.100** Fotocatálisis con sulfuros octaédricos  
*Raquel Lucena García, José Carlos Conesa Cegarra*
- O.101** Fotocatalizadores de CdS modificados con Ni para la producción de hidrógeno: efecto del foto-depósito de Ni sobre la fotoactividad  
*Surinam Cebada Castillo, Erika Soto Morillo, Rufino Manuel Navarro Yerga, Jose Luis García Fierro*
- O.102** Reactor continuo para la producción de jarabes de fructosa empleando glucosa isomerasa de *Caldicoprobacter algeriensis* inmovilizada en soportes amino  
*Sawssan Neifar, Fadia V. Cervantes, Amel Bouanane-Darenfed, Antonio O. Ballesteros, Samir Bejar, Francisco J. Plou*
- O.103** Rare earth-doped ZnO photocatalysts prepared by a microwave assisted hydrothermal method  
*Otman Bazta, Juan Jose Calvino, Ana Belén Hungría, Ana Urbietta, Javier Piqueras, Paloma Fernández, Mohammed Addou*
- O.104** About the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: sacrificial electron donor and other parameters to be considered  
*Yan Wang, Pilar Ramírez De La Piscina, Narcís Homs*
- O.105** Aplicación de catálisis heterogénea en los primeros pasos de la síntesis de oseltamivir  
*José María Fraile Dolado, Carlos Javier Saavedra*
- O.106** Carbones hidrotermales sulfonados como catalizadores en reacciones reacciones orgánicas  
*Elísabet Pires Ezquerro, José Enrique García Bordejé García Bordejé, José María Fraile Dolado*
- O.107** Biosíntesis de Prunina y Naringenina mediante una enzima soportada sobre Óxido de grafeno  
*Jose Miguel Carceller, Sara Iborra, Avelino Corma*
- O.108** Preparación de surfactantes derivados de 5-Hidroximetilfurfural mediante un proceso multietapa utilizando catalizadores heterogéneos  
*Karen Sulay Arias Carrascal, Andrea García Ortiz, María José Climent Olmedo, Avelino Corma Canós, Sara Iborra Chornet*

- O.109** Síntesis selectiva de furfural aminas N-sustituidas mediante aminación reductiva de aldehídos furánicos.  
*Andrea García Ortiz, Juan Diego Vidal, Maria Jose Climent Olmedo, Patricia Concepción Heydorn, Avelino Corma Canós, Sara Iborra Chornet*
- O.110** Óxidos mixtos mesoporosos de Mg,Al como catalizadores en la reacción de reducción de furfural  
*Daniel Cosano Hidalgo, Jesús Hidalgo Carrillo, Maria Dolores Esquivel Merino, Francisco José Romero Salguero, César Jiménez Sanchidrián, José Rafael Ruíz Arrebola*
- O.111** Preparación de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> y ZnO para la eliminación de contaminantes en medio acuoso  
*Maria Angeles Lillo Rodenas*
- O.112** Cobalt Metal-Organic Framework based on two Dinuclear Secondary Building Units for Electrocatalytic Oxygen Evolution.  
*Silvia Gutiérrez Tarrío, Jose Luis Olloqui Sariego, Juan José Calvente Pacheco, Miguel Palomino Roca, Guillermo Mínguez Espallargas, Fernando Rey García, Avelino Corma Canós, Pascual Oña Burgos*
- O.113** Fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> modificados con B. Aplicación en la oxidación fotocatalítica de propeno  
*Laura Cano Casanova, Ana Amorós Pérez, Alejandro Ansón Casaos, María Ángeles Lillo Ródenas, María Del Carmen Román Martínez*
- O.114** Nanoestructuras de ceria-titania para fotodegradar azul de metileno con luz solar simulada Observaciones  
*Chiara Alberoni, Isabel Barroso Martín, Antonia Infantes Molina, Enrique Rodríguez Castellón, Loreta Storaro, Aldo Talon, Elisa Moretti*
- O.115** Photoredox activation of boronic acid derivatives in batch and flow  
*Upendra Sharma, Eric Van Der Eycken*
- O.116** Caracterización cuantitativa de dispositivos catalizadores con 3DSEM  
*Lionel C Gontard, Miguel A. Cuaqui, María P. Yeste Sigüenza, José A. Calvino Gámez*

## COMUNICACIONES FLASH

- F.01** Cobre lagunar vs cobre intercambiado: efecto sobre catalizadores quirales soportados en heteropolianiones  
*María Rosario Torviso, Daniela S. Mansilla, José María Fraile Dolado, José Antonio Mayoral*
- F.02** Caracterización 2D y 3D de nanopartículas de Pd soportadas sobre óxido de cerio con morfología controlada: efecto del precursor y método de síntesis.  
*Antonio J. J. Benítez, Ramón Manzorro, José J. Calvino, Miguel López Haro, Ana B. Hungría*



- F.03** Síntesis de zeolita ZSM-12 con alto contenido en Al empleando un ADE derivado del DABCO  
*María Pilar Cumplido Comeche, María José Díaz Cabañas*
- F.04** Sílices mesoporosas KIT-6 funcionalizadas como catalizadores ácidos para la deshidratación de sorbitol a isosorbida  
*María José Ginés Molina, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres*
- F.05** Pd over Co functionalized SBA-15 as an active magnetic catalyst for low temperature solventless additive-base-free selective oxidation of Benzyl alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen at atmospheric pressure  
*Yingying Lla, Levana Bernadetta, Frank Leung-Yuk LAM and Xijun HU*
- F.06** Optimización del catalizador BaMnO<sub>3</sub> para la oxidación de carbonilla en condiciones GDI  
*Verónica Torregrosa Rivero, Vicente Albaladejo Fuentes, María Salvadora Sánchez Adsuar, María José Illán Gómez*
- F.07** Eliminación catalítica de oxoaniones clorados en agua  
*Jose Luis Cerrillo Olmo, Fernando Rey García, Antonio Eduardo Palomares Gimeno*
- F.08** Evaluación de la reactividad del oxígeno de red en óxidos de ceria-praseodimia para su utilización como catalizadores de la combustión de carbonilla en GPFs  
*Juan Carlos Martínez Munuera, Mattia Zoccoli, Javier Giménez Mañogil, Avelina García García*
- F.09** Oxidación catalítica de CO empleando catalizadores basados en nanoclusters metálicos soportados sobre zeolita  
*Irene López Hernández, Clara García, Vera Truttmann, Stephan Pollitt, Noelia Barrabés Rabanal, Gunther Rupprechter, Fernando Rey García, Antonio Eduardo Palomares Gimeno*
- F.10** Highly dispersed Pd NPs supported on Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as efficient catalyst towards low-temperature Benzene abatement  
*Tareque Odoom-Wubah, Qun Li, Isroil Adilov, Jiale Huang, Qingbiao, Li*
- F.11** Efecto de la adición de O<sub>2</sub> y de la temperatura de reacción en el reformado seco y combinado de biogás usando catalizadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
*Andrea Navarro-Puyuelo, Inés Reyero Zaragoza, Fernando Bimbela Serrano, Luis M. Gandía Pascual*
- F.12** Preparación de poli(oximetileno) dimetil éteres a partir de metilal y formaldehído sobre resinas de intercambio iónico.  
*Raquel Pelaez, Pablo Marin, Salvador Ordonez*
- F.13** Estudio Comparativo de Diferentes Materiales Sólidos con Propiedades Ácidas en la Dimerización de Isobuteno  
*José Manuel Fernández Morales, Eva Castillejos López, Esther Asedegbega Nieto, Antonio Guerrero Ruiz*

- F.14** Exfoliación de grafito expandido en fase líquida mediante sonicación en presencia de surfactantes  
*Gabriel Delgado Martin, Fernando Cazaña, María Isabel Domínguez Leal, Svetlana Ivanova, Antonio Monzón, Miguel Ángel Centeno*
- F.15** Double bed configurations for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-rich bio-syngas  
*Cristina Peinado, Dalia Liuzzi, María Retuerto, Miguel A. Peña, Sergio Rojas*
- F.16** Tándem epoxidación-transposición: una sencilla estrategia para la obtención de cetoésteres grasos a partir de ésteres grasos insaturados  
*Vicente Dorado Horrillo, José María Fraile Dolado, Lena Gil Llamas, Clara Isabel Herrerías Larripa*
- F.17** Nanotubos de carbono dopados con alcalinotérreos con propiedades como catalizadores básicos  
*Niurka Barrios Bermúdez, Juan Santos Granados, Vanesa Calvino Casilda, Arisbel Cerpa Naranjo, María Luisa Rojas Cervantes*
- F.18** Catalizadores básicos organosilíceos: síntesis, caracterización y actividad catalítica  
*María Consuelo Hernández Soto, C. Segarra, A. Erigoni, U. Díaz, F. Rey*
- F.19** Síntesis directa de ciclohexilfenol a partir de fenol utilizando catalizadores basados en Co<sub>2</sub>P soportado sobre zeolita Beta  
*Santiago Gutiérrez Rubio, Inés Moreno, Juan Coronado, David Serrano*
- F.20** Monolitos recubiertos con Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.  
*Oihana Amorrortu, Mario Montes, Oihane Sanz*
- F.21** Descomposición de amoníaco sobre catalizadores de Rutenio soportados en SiC  
*Marina Pinzón García, Javier Díez Ramírez, Amaya Romero Izquierdo, Paula Sánchez Paredes*
- F.22** The influence of synthesis methods on Ni supported on manganese oxide catalysts for methane dry reforming  
*Huiyan Pan, Xiaowei Chen, Juan José Delgado*
- F.23** Liquid phase in-situ hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni-based CeO<sub>2</sub>-C supported nanocatalysts  
*Wei Jin, Laura Pastor Perez, Juan Jose Vollora-Picó, Sai Gu, Antonio Sepulveda-Escribano, Tomas Reina*
- F.24** Catalytic FAEE production from oleic acid and ethanol by using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and two valorised biowaste solids from red grape and red currant as catalysts.  
*José Miguel Hidalgo Herrador, Zdenek Tisler, Jakub Fratzak*
- F.25** Towards a sustainable technology for H<sub>2</sub> production: Direct lignin electrolysis in a continuous-flow PEM reactor  
*Angel Caravaca, W.E. Garcia-Lorefice, S. Gil, A. de Lucas-Consuegra, P. Vernoux*

- F.26** Efecto del método de preparación del TiO<sub>2</sub> (sol-gel ó hidrotermal) en sus propiedades y actividad en la oxidación fotocatalítica de propeno  
*Laura Cano Casanova, Ana Amorós Pérez, María Ángeles Lillo Ródenas, María Del Carmen Román Martínez*
- F.27** Reduced graphene oxide incorporation to photocatalytic zinc oxide surfaces: effects on antimicrobial activity and reusability  
*Laura Valenzuela Ávila, Ana Iglesias Juez, Belén Bachiller Baeza, Marisol Faraldos Izquierdo, Ana Bahamonde Santos, Roberto Rosal García*
- F.28** Tratamiento fotoelectrocatalítico de aguas residuales con TiO<sub>2</sub> soportado en carbón activo como electrodo bipolar  
*Sandra Mesones Bernal, Javier Marugán Aguado, Esperanza Mena Ramírez, María José López Muñoz*
- F.29** Análisis electroquímico de los efectos de transferencia de oxígeno interfaciales en óxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) soportado sobre electrodos de oro  
*Ferran Sabaté Fornons, Antonio Doménech Carbó, María José Sabater Picot*

## COMUNICACIONES PÓSTER

- P.001** Aerogeles de grafeno con porosidad ajustable como soporte estructurado de catalizadores y electrocatalizadores.  
*Joel Sanchez-Garcia, Clara Carrera, Javier Hernández-Ferrer, Ana M. Benito, Wolfgang Maser, Enrique García-Bordejé*
- P.002** Catalizadores avanzados basados en monolitos de estructura celular asimétricos obtenidos mediante impresión.  
*Débora Sorolla Rosario, Arantxa Davó Quiñonero, Esther Bailón García, Agustín Bueno López, Dolores Lozano Castelló*
- P.003** Catalizadores de CeO<sub>2</sub> con porosidad diseñada para su uso en la combustión catalítica de carbonilla en motores diésel  
*Débora Sorolla Rosario, Esther Bailón García, Agustín Bueno López, Dolores Lozano Castelló*
- P.004** Efecto del espacio conformacional de (1R,2S)-dimetilefedrinio y (1S,2S)-dimetilpseudofedrinio durante la síntesis de aluminofosfatos microporosos  
*Beatriz Bernardo-Maestro, Pilar Gálvez, Dorleta González, Joaquín Pérez-Pariente, Luis Gómez-Hortiguera*
- P.005** Integración de capas superficiales de CeO<sub>2</sub> en sustratos nanoparticulados de ZrO<sub>2</sub>. Influencia de la incorporación de cationes trivalentes de tierras raras  
*Adrián Barroso Bogeat, Iván Daza Raposo, Ginesa Blanco Montilla, José María Pintado Caña, José Juan Calvino Gámez*

- P.007** La transformación de diisopropilbenceno como reacción modelo para el estudio de la actividad catalítica de la zeolita Beta.  
*María Sol Grande-Casas, Angel Landaeta-Pérez, Joaquín Pérez-Pariente, Enrique Sastre*
- P.008** Influencia del tamaño de cristal de zeolitas ZSM-5 en la conversión de metanol a olefinas y aromáticos.  
*Enrique Sastre, Misael García Ruiz, Diana Sanjurjo Tártalo, Raquel Sáenz Vaque, Marisol Grande Casas, Carlos Márquez Álvarez, Dora A. Solís Cuadrado, Julia Aguilar Pliego*
- P.009** Estudio DRIFTS-MS in situ de la oxidación de CO en condiciones subestequiométricas de oxígeno con un catalizador bimetálico Ni-Ce  
*Marina Cortés-Reyes, Rafael Granados-Fernández, Jose M. Jiménez, Sergio Molina-Ramírez, Marina Pinzón, Concepción Herrera, M. Ángeles Larrubia, Luis J. Alemany*
- P.010** Síntesis y caracterización de zeolita STW en forma de aluminosilicato y pura sílice  
*Andrés Sala Gascón, Susana Valencia Valencia, Fernando Rey García*
- P.011** Aplicación de microreactores metálicos en los procesos catalíticos de purificación de hidrogeno  
*Zouhair Boukha, Juan R. González-Velasco, Miguel A. Gutiérrez-Ortiz*
- P.012** Influence of the metal-ligand interface on the electrocatalytic performance of gold nanoparticles for the oxygen reduction reaction  
*David Alba Molina, Alain R. Puente Santiago, Pedro Rodriguez Garcia, Enrique Rodriguez Castellon, Maria T. Martin Romero, Luis Camacho, Rafael Luque, Juanjose Giner Casares, Manuel Cano*
- P.013** Síntesis y caracterización del primer AIPO con estructura STA-1 estable tras la calcinación  
*Nuria González-Camuñas, Fernando Rey García, Angel Cantín Sanz*
- P.014** Una nueva vía renovable para la obtención del ácido succínico: la hidrogenación en fase acuosa de ácido maleico mediante transferencia catalítica con ácido fórmico  
*Yolanda Ródenas Olaya, Ana Carolina Alba Rubio, David Martín Alonso, Francisco Vila Ortiz, Rafael Mariscal López, Manuel López Granados*
- P.015** Catalizadores de nitruro de níquel soportados en una sílice comercial para la hidrogenación selectiva de furfural en fase gaseosa  
*Carmen Pilar Jiménez Gómez, Juan Antonio Cecilia Buenestado, Chiara Depilippi, Pedro Jesús Maireles Torres, Cristina Giordano*
- P.016** Síntesis y caracterización de nanopartículas periódicas mesoporosas organosilícicas (PMO-NPs)  
*Raúl Rojas Luna, Dolores Esquivel, Juan Amaro-Gahete, Daniel Cosano, José Rafael Ruiz, Francisco José Romero-Salguero, César Jiménez-Sanchidrián*

- P.017** Síntesis de silicoaluminofosfatos con grupos sulfónico en su estructura. Aplicación en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol.  
*Laura María Aguado Deblas, Rafael Carlos Estévez Toledano, Felipa María Bautista Rubio, Diego Luna Martínez*
- P.018** Versatilidad del MOF MIL-88A para su aplicación en catálisis heterogénea y almacenamiento de energía en baterías  
*Juan Amaro Gahete, Almudena Benítez De La Torre, Alvaro Caballero Amores, Dolores Esquivel Merino, Francisco José Romero Salguero, César Jiménez Sanchidrián, Julián Morales Palomino*
- P.019** Incorporación de Fe post-sintéticamente en materiales mesoporosos del tipo MCM-41.  
*María Dolores Márquez-Medina, Ángel García Coletto, Alina Mariana Balu, Antonio Ángel Romero Reyes, Rafael Luque*
- P.020** Metanación de CO<sub>2</sub> mediante catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita natural. Incorporación del Ni, actividad catalítica y mecanismo de reacción.  
*Cristina Moreno Cerdá, C. Rautenberg, Ursula Bentrup, Javier Francisco Da Costa Serra, Patricia Concepción, Antonio Chica Lara*
- P.021** Oxidación de NO con catalizadores de MnO<sub>2</sub> soportados sobre silicato de magnesio hidratado  
*Ana Serrano-Lotina, Pablo Pavón-Cadierno, Pedro Ávila García*
- P.022** Desarrollo de nuevos catalizadores secundarios para la eliminación de N<sub>2</sub>O a nivel industrial  
*Susana Pérez-Ferreras, Consuelo Álvarez-Galván, Sergio Haro Murcia, Vanessa Cascos, José Antonio Alonso, Pedro Ávila*
- P.023** Eliminación Fenton-like de paracetamol en disolución acuosa mediante nanotubos de carbono impregnados con Fe-Cu  
*Marta González Avendaño, Niurka Barrios-Bermúdez, Arisbel Cerpa-Naranjo, María Luisa Rojas-Cervantes*
- P.024** Potencial aplicación de catalizadores basados en ceria para el control de las emisiones de NO<sub>x</sub> en el arranque en frío  
*Juan Carlos Martínez Munuera, Javier Giménez Mañogil, Roberto Matarrese, Lidia Castoldi, Luca Lietti, Avelina García García*
- P.025** Análisis de la emisión de productos de reacción durante la etapa de reducción de NO<sub>x</sub> sobre catalizadores basados en ceria-zirconia  
*Juan Carlos Martínez Munuera, Javier Giménez Mañogil, Roberto Matarrese, Lidia Castoldi, Luca Lietti, Avelina García García*
- P.026** Understanding the promoter effect of Cu and Cs over highly effective  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>C catalysts for the reverse water-gas shift reaction  
*Qi Zhang, Laura Pastor Pérez, Wei Jin, Sai Gu, Tomas Ramirez Reina*

- P.027** Eliminación de bromato de aguas con catalizadores basados en arcillas pilareadas  
*Carmen Belén Molina Caballero, Virginia Muelas Ramos, Carolina Belver Coldeira, Juan José Rodríguez Jiménez*
- P.028** Estudio de la desactivación y regeneración de catalizadores de paladio soportado sobre carbón activo para hidrodechloración de diclorometano en fase gas  
*Sichen Liu, María Martín Martínez, Ariadna Álvarez Montero, Juan José Rodríguez, Luisa María Gómez Sainero*
- P.029** Catalizadores bifuncionales Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>/HZSM-5 para la eliminación de compuestos organoclorados  
*R. López-Fonseca, J. González-Prior, J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas*
- P.030** Catalizadores de Cu y Co soportados sobre óxidos de Ce-Y-Zr para la combustión de carbonilla en presencia de NO<sub>x</sub>.  
*María Pilar Yeste Sigüenza, Miguel Ángel Cauqui López, J. Giménez Mañogil, J.C. Martínez Munuera, Miguel Ángel Muñoz Fuentes, Avelina García García*
- P.031** Estudio del proceso cíclico de captura y conversión de CO<sub>2</sub> en corrientes enriquecidas en H<sub>2</sub> empleando CH<sub>4</sub> con un catalizador NiBa no soportado  
*Sergio Molina Ramirez, Marina Cortés Reyes, María Ángeles Larrubia Vargas, Concepción Herrera Delgado, Luis Alemany Arrebola*
- P.032** Ni-Ga no soportado como catalizador para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica  
*Luis José Alemany Arrebola, José Manuel Jiménez Martín, María Concepción Herrera Delgado, María Ángeles Larrubia Vargas, Marina Cortés Reyes*
- P.033** Estudio de las propiedades redox y catalíticas de CeO<sub>2</sub> y FeOX soportados sobre MgO  
*Juan José Sánchez Gil, Lidia Esther Chinchilla, María Del Pilar Yeste Sigüenza, Carlos Hurtado Torres, José María Rodríguez-Izquierdo Gil, José Juan Calvino Gámez, Miguel Ángel Cauqui López*
- P.034** Monolitos honeycomb integrales de carbón mineral para el secuestro de CO<sub>2</sub>  
*María Del Pilar Yeste Sigüenza, Jose Manuel Gatica Casas, Mohammadi Ahrouch, Rosa María García Otero, Hilario Vidal Muñoz*
- P.035** Eliminación de cadmio en agua mediante filtros monolíticos honeycomb de arcilla  
*Mohammadi Ahrouch, José Manuel Gatica, Dolores Bellido, Khalid Draoui, Hilario Vidal, Miguel Ángel Cauqui*
- P.036** Oxidación selectiva de H<sub>2</sub>S para formar S elemental usando catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportados en mesoesferas huecas de sílice  
*Juan Antonio Cecilia Buenestado, María Dolores Soriano Rodríguez, Leandro Marques Correia, Enrique Rodríguez Castellón, José Manuel López Nieto, Rodrigo Silveira Vieira*

- P.037** Estudio operando DRIFTS de la separación CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> sobre materiales SAPO-34: efecto de la relación Si/Al/P  
*Marta Romero, Juan Carlos Navarro, Luis F. Bobadilla, Svetlana Ivanova, Maria Isabel Domínguez, Francisca Romero Sarria, Miguel Angel Centeno, José Antonio Odriozola*
- P.038** Estudio del efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales, químicas y catalíticas de los catalizadores Pd/HAP. Aplicación en la oxidación de metano.  
*Zouhair Boukha, Andoni Choya, Beatriz De Rivas, Juan R. González-Velasco, José I. Gutiérrez-Ortiz, Rubén López-Fonseca*
- P.039** Conversion de glucosa en acido levulinico sobre catalizadores funcionalizados de carbon en presencia de cloruro cálcico  
*Charf Eddine Bounoukta, Fatima Ammari, Svetlana Ivanova, Miguel Angel Centeno, Jose Antonio Odriozola*
- P.040** Use of Nanocatalysts with low environmental impact in the synthesis of xanthenes derivatives  
*Fatemeh Rajabi, Mohammad Abdollahi, Elham Sadat Diarjani, Mikhail G.Osmolowsky, Olga M. Osmolovskaya, Paulette Gómez, Alain R. Puente –Santiago, Alina M. Balu, Rafael Luque*
- P.041** Continuous flow cascade reactions of nitriles and carbonyl-containing compounds promoted by Pt-modified titania catalysts  
*Cevher Altu?, Mario J. Muñoz-Batista, Daily Rodríguez-Padrón, Alina M. Balu, Antonio A. Romero, Rafael Luque*
- P.042** Waste eggshells to valuable Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported materials for benzene oxidation  
*Da-Peng Yang, Zhanhai Li, Jiale Huang, Qingbiao Li*
- P.043** Efecto de la fase metálica en fotocatalizadores tipo Ti-MOFs para la degradación de contaminantes emergentes  
*Virginia Muelas Ramos, Jorge Bedía García-Matamoros, Juan José Rodríguez Jimenez, Carolina Belver Coldeira*
- P.044** Evaluación de la actividad fotocatalítica de birnesitas en la oxidación de 4-nitrofenol  
*Sara González Morán, Beatriz González, Miguel Angel Vicente, Raquel Trujillano, Vicente Rives, Sophia Korili, Antonio Gil*
- P.045** Oxidación fotocatalítica de gases NO<sub>x</sub> mediante Hidróxidos Dobles Laminares.  
*Javier Fragoso Núñez, Adrián Pastor Espejo, Fredy Alexander Rodríguez Rivas, Manuel Cruz Yusta, Ivana Pavlovic Milicevic, Luis Sánchez Granados*
- P.046** Preparación de SBA-15 bajo diferentes condiciones para la obtención de soportes óptimos para la inmovilización de lacasa.  
*M. Asunción Molina Esquinas, Faezeh Khanmohammadi, Rosa M Blanco Martín, Carlos Márquez-Álvarez, Isabel Díaz Carretero*

- P.047** Influencia del agente oxidante en la fotodegradación de pesticidas con catalizadores de TiO<sub>2</sub>-rGO: análisis del tamaño de partícula hidrodinámico  
*Gema Luna Sanguino, Laura Montero Saez, Álvaro Tolosana Moranchel, Marisol Faraldos Izquierdo, Ana Bahamonde Santos*
- P.048** Fotodegradación de 4-nitrofenol por derivados de hidrotalcita  
*Raquel Trujillano, César Nájera, Vicente Rives*
- P.049** H<sub>2</sub> Photoreforming by means of Copper-Palladium Bimetallic Co-catalyst on TiO<sub>2</sub>  
*F.J. Platero, A. López-Martín, A. Caballero, G.Colón*
- P.050** Hidroformilación de 1-hexeno empleando un catalizador de rutenio soportado sobre un material híbrido de quitosano-sílica.  
*Francisco Javier Escobar Bedia, P. Concepción, M.J. Sabater, A. Corma*
- P.051** Nanopartículas de Au and AuCu soportadas sobre Ti-SBA-15 como fotocatalizadores en la degradación de azul de metileno  
*Isabel Barroso-Martín, Chiara Alberoni, Elisa Moretti, Aldo Talon, Loretta Storaro, Enrique Rodríguez-Castellón, Antonia Infantes-Molina*
- P.052** Oxidación preferencial de CO fotocatalizada con luz solar simulada usando catalizadores de Au/óxidos de metales de transición-sepiolita  
*Elena Rodríguez Aguado, Juan Antonio Cecilia, Antonia Infantes Molina, Aldo Talon, Loretta Storaro, Elisa Moretti, Enrique Rodríguez Castellón*
- P.053** Sistemas híbridos TiO<sub>2</sub>/materiales carbonosos para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de etanol  
*Juan Jose Delgado, Fernando Cazaña, Huiyan Pan, Javier Martinez-Lopez, Ana Martín, Antonio Monzón, Jose María Rodríguez-Izquierdo, Xiaowei Chen*
- P.054** Producción de H<sub>2</sub> mediante foto-reformado de glicerol utilizando catalizadores TiO<sub>2</sub>/CA  
*Juan Carlos Escamilla Mejía, Juan Martín Gómez, Vicente Montes Jiménez, Jesús Hidalgo Carrillo, Alberto Marinas Aramendía, Francisco José Urbano Navarro*
- P.055** Mezcla física de CuO-TiO<sub>2</sub> como catalizador en la fotoproducción de H<sub>2</sub>  
*Juan Martín Gómez, Francisco Javier López Tenllado, Vicente Montes Jimenez, Jesús Hidalgo Carrillo, Alberto Marinas Aramendía, Francisco José Urbano Navarro*
- P.056** Improving ORR performances of  $\alpha$ -helix proteins using fructose@graphene-oxide nanoplatfoms  
*Alina Mariana Balu, Ana Franco, Manuel Cano, Juan J. Giner-Casares, Enrique Rodriguez-Castellon, Alain R. Puente-Santiago, Antonio A. Romero, Rafael Luque*
- P.057** Preconcentración de metano procedente de una corriente de venteo de la minería del carbón para su valorización química  
*David Ursueguía Borja, Eva Díaz Fernández, Salvador Ordóñez García*



- P.058** Catalizadores anódicos nanoestructurados preparados por magnetron sputtering para la electrólisis de agua con membranas de intercambio aniónico  
*Ester López Fernandez, Jorge Gil-Costra, Juan Pedro Espinos, Agustín Gonzalez-Elipe, Francisco Yubero, Antonio De Lucas-Consuegra*
- P.059** Producción sostenible de hidrógeno mediante reformado electroquímico de etanol sin membrana  
*Estela Ruiz-López, Ernesto Amores, Fernando Dorado, Antonio De Lucas-Consuegra*
- P.060** Síntesis de una Membrana Compuesta de Capa Fina en Ambas Superficies Externa e Interna de una Fibra Hueca para Microfiltración  
*Carlos Echaide, Carlos Téllez Ariso, Joaquín Coronas Ceresuela*
- P.061** Benign-by-Design Solventless Mechanochemical Synthesis of Three-, Two-, and One-Dimensional Hybrid Perovskites  
*Alexander Davis Jodlowski, Alfonso Yépez, Rafael Luque, Luis Camacho, Gustavo De Miguel*
- P.062** Adsorción de terpenos empleando ciclodextrina intercalada en hidrotalcitas  
*Daniel Cosano Hidalgo, Maria Dolores Esquivel Merino, Juan Amaro Gahete, Francisco José Romero Salguero, César Jiménez Sanchidrián, José Rafael Ruiz Arrebola*
- P.063** Degradación reductiva de azul de metileno catalizada por Pd soportado sobre montmorillonita pilareada con Ti dopado con Cu  
*Beatriz González, Miguel Angel Vicente, Antonio Gil, Annu Joseph, Kannan Vellayan*
- P.064** Hidrogenación catalítica del ácido levulínico a valerato de etilo empleando catalizadores bifuncionales Co-SBA-xAl  
*Rafael Mariscal López, Martin Muñoz Olasagasti, Manuel López Granados, Carmen. Pilar Jiménez Gómez, Juan Antonio Cecilia Buenestado, Pedro Maireles Torres, James A. Dumesic*
- P.065** Escalado y fabricación de monolitos para la producción de H<sub>2</sub> a partir del reformado de residuos alcohólicos procedentes de la industria vitivinícola.  
*Javier Francisco Da Costa Serra, Juan Carratalá, Ruben Beneito, Antonio Chica Lara*
- P.066** Influence of Cobalt Features on the Fischer-Tropsch Synthesis  
*Francisco Jesús Platero Moreno, Alfonso Caballero Martínez, Gerardo Colón Ibañez*
- P.068** Reformado catalítico de los efluentes gaseosos obtenidos a partir de la gasificación de biomasa: efecto de la interacción Ni-K  
*Lola Azancot, Luis F. Bobadilla, Miguel A. Centeno, José A. Odriozola*
- P.069** Evaluación de diferentes materiales sólidos ácidos para su utilización como catalizadores en la reacción de deshidratación de 1-butanol.  
*José María Conesa, Nadia García Bosch, Antonio Guerrero Ruiz, Inmaculada Rodriguez Ramos*

- P.070** Optimización de catalizadores basados en Cu-Ni-MgO para la conversión de etanol a butanol  
*Cristina Lopez Olmos, Antonio Guerrero Ruiz, Inmaculada Rodríguez Ramos*
- P.071** Catalizadores de Pd soportados en materiales carbonosos para la producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico  
*Alejandro Ortega-Murcia, Miriam Navlani-García, Emilia Morallón, Diego Cazorla-Amorós*
- P.072** Catalizadores de cobre soportados sobre sistemas con baja cantidad en lantánido para la reacción de CO-PROX  
*Juan José Sánchez Gil, María Del Pilar Yeste Sigüenza, Arturo Martínez Arias, Miguel López Haro, Ginesa Blanco Montilla, Miguel Ángel Cauqui López, José Juan Calvino Gámez*
- P.073** Especies de Cu activas en catalizadores CuO/Criptomelano para la Oxidación Preferente de CO (CO-PROX)  
*Arantxa Davó Quiñonero, Ion Such Basáñez, Jerónimo Juan Juan, Dolores Lozano Castelló, Pawel Stelmachowski, Gabriela Grzybek, Andrzej Kotarba, Agustín Bueno López*
- P.074** Aqueous phase reforming of methanol over Rh supported on Ce-Pr and Ce-Zr-Pr mixed oxides  
*Daniel Goma Jimenez, María Del Pilar Yeste Sigüenza, Miguel Ángel Cauqui López, Jose María Pintado Caña, Ginesa Blanco Montilla, Jimmy Alexander Faria, Leon Lefferts*
- P.075** Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> phases: effect on the CO hydrogenation over Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts  
*Dalia Liuzzi, José Luís García Fierro, Sergio Rojas Muñoz*
- P.076** Desoxigenación catalítica de ácido oleico sobre zeolitas FAU para la producción de biohidrocarburos  
*A. Lorente, J.M. Gómez, E. Díez, A. Rodríguez, I. Montes*
- P.077** Metanación de CO<sub>2</sub> con catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en reactores de lecho fijo de alimentación única y distribuida. Estudio del gradiente térmico  
*Paúl Durán, Iván Esteban, Eva Francés, Javier Herguido, José Ángel Peña*
- P.078** Nanocristales de Ni como catalizadores in situ para la obtención de nanoláminas de grafeno altamente grafitizadas y estudio de sus propiedades electroquímicas en baterías de Li-ion  
*Francisco Javier Soler-Piña, Celia Hernández-Rentero, Alvaro Caballero, Julián Morales*
- P.079** Optimización de las condiciones de reacción en la transesterificación de aceite de girasol por una Metodología de Superficie de Respuesta, empleando CaO como catalizador heterogéneo  
*Juan Calero, Diego Luna, Carlos Luna, Felipa M Bautista, Alejandro Posadillo, Antonio A. Romero, Rafael Estevez*

- P.080** Diseño de materiales periódicos mesoporosos bifuncionales para catálisis cooperativa  
*Dolores Esquivel, Juan Amaro-Gahete, Noelia Caballero-Casero, Soledad Rubio, José Rafael Ruiz, Francisco José Romero-Salguero*
- P.081** Reducción MPV catalizada por MgOx, ZrOx, TiOx y sistemas mixtos de Mg-Ti y Zr-Ti.  
*Almudena Parejas Barranco, Jesús Hildago Carrillo, Manuel Cuesta Rioboo, Alberto Marinas Aramendía, Francisco José Urbano Navarro*
- P.082** Metales nobles vs no nobles en el foto-reformado del glicerol.  
*Jesus Hidalgo Carrillo, Francisco J. López-Tenllado, Julia Morales-Roldan, Elena Sánchez López, Alberto Marinas, Francisco J. Urbano*
- P.083** Sinergia entre las etapas de síntesis y deshidratación de metanol en la síntesis directa de DME sobre un catalizador bifuncional  
*Ander Portillo Bazaco, Ainara Ateka Bilbao, Pablo Rofriguez-Vega, Miguel Sánchez-Contador Uria, Javier Ereña Loizaga, Andrés Tomás Aguayo Urquijo, Javier Bilbao Elorriaga*
- P.084** Reducción de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> usando materiales nanocarbonosos o monolitos recubiertos de alumina como soportes  
*Ainhoa Bustinza, Laura Roldán, Enrique García Bordejé*
- P.085** Catalizadores de oro soportado para la reacción de desplazamiento del gas de agua inversa (RWGS).  
*Laura Blandon, Svetlana Ivanova, Anna Penkova, Miguel Angel Centeno, Jose Antonio Odriozola*
- P.086** Influencia en las propiedades electrónicas de promotores basados en óxidos metálicos en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol  
*Jorge Cored Bandrés, Jaime Mazarío Santa-Pau, Marcelo E. Domine, Patricia Concepción Heydorn*
- P.087** Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol in a co-current and counter current packed bed membrane reactor: simulation of experimental and theoretical permeances  
*William A. Mejía, Javier Herguido, Miguel Menéndez*
- P.088** Síntesis de polioli policarbonatos a partir de CO<sub>2</sub> en presencia de catalizadores ZnCo-DMC. Efecto del agente complejante y precursor de zinc.  
*Guillermo Penche Hernando, María Pilar González Marcos, Juan Ramón González Velasco*
- P.089** Aspectos cinéticos comparativos de Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la metanación de CO<sub>2</sub>  
*Adrián Quindimil Rengel, Unai De La Torre Larrañaga, Arantxa Davó Quiñonero, Esther Bailón García, Dolores Lozano Castelló, José Antonio González Marcos, Agustín Bueno López, Juan Ramón González Velasco*

- P.090** Catalizador de Ir ultradisperso en zeolita Beta mesoporosa de alta eficiencia para la mejora de combustibles diésel mediante apertura selectiva de anillos nafténicos  
*Natalia Suárez, María A. Arribas Viana, Andrés Moreno, Agustín Martínez Feliu*
- P.091** Carbones hidrotermales sulfonados como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos  
*Lena Gil Lamas, José Enrique García Bordejé, José María Fraile Dolado, Elisabet Pires Ezquerro*
- P.092** Solvent free epoxidation of vernonia oil using Ti-SBA-15 with tailor made pore size and particle morphology  
*Yaregal Awoke, Yonas Chebude, Isabel Díaz, Carlos Márquez Alvarez*
- P.093** Caracterización textural y estructural de catalizadores H3PW12O40/SiO2 para la síntesis de 1,5- benzodiazepinas  
*María Dolores Morales, Antonia Infantes-Molina, Juan Manuel Lázaro Martínez, Gustavo P. Romanelli, Luis Pizzio, Enrique Rodríguez Castellón*
- P.095** Estudio de la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki utilizando como catalizadores organosílices mesoporosas periódicas con paladio incorporado  
*María Isabel López, Dolores Esquivel, César Jiménez-Sanchidrián, Pascal Van Der Voort, Francisco José Romero-Salguero*
- P.096** Incorporación post-sintética de especies de Fe en la estructura de materiales porosos del tipo Al-SBA-15.  
*María Dolores Márquez-Medina, Alina Mariana Balu, Antonio Ángel Romero Reyes, Rafael Luque*
- P.097** Synthesis of imidazolones through the cycloisomerizations of propargylic ureas using Ag and Au/Al SBA-15 heterogeneous catalysts  
*Alessio Zuliani, Prabhat Ranjan, Alina M. Balu, Erik V. Van Der Eycken, Rafael Luque*
- P.098** Optimización de la amidación del ácido succínico usando carbonato de calcio biogénico  
*Sandra Patricia Chaparro Acuña, Eliana Nope, José Martínez, Antonio Pineda, Rafael Luque*
- P.099** Valorización de biomasa lignocelulósica empleando catalizadores de Ru soportado en carbón  
*Fatima Zahra Azar, María Angeles Lillo Ródenas, M.Carmen Román Martínez, Marta Lara Serrano, Silvia Morales De La Rosa, Jose Miguel Campos Martín*
- P.100** Valorización de escorias salinas de aluminio mediante preparación de hidrocalumita  
*Alejandro Jiménez, Vicente Rives, Miguel Angel Vicente, Raquel Trujillano, Antonio Gil, Sophia Korili*

- P.101** Obtención de materiales carbonosos derivados de residuos de café para su uso como ánodos en baterías sostenibles Li-ion.  
*Fernando Luna Lama, Daily Rodríguez Padrón, Alain Rafael Puente Santiago, Mario Jesús Muñoz Bautista, Álvaro Caballero Amores, Alina Mariana Balu Balu, Antonio Ángel Romero Reyes, Rafael Luque Álvarez De Sotomayor*
- P.102** Valorización de carbones activos residuales de EDAR: aplicación en baterías de Litio-Azufre  
*Almudena Benítez De La Torre, Ángel Torrecillas Bonilla, Pedro Márquez García, Álvaro Caballero Amores, Julián Morales Palomino, María De Los Ángeles Martín Santos, José Ángel Siles López, Arturo Francisco Chica Pérez*
- P.103** Valorizando la cáscara de almendra como fuente de carbón microporoso para su uso en baterías sostenibles de litio-azufre  
*Almudena Benítez De La Torre, Marcos González Tejero, Álvaro Caballero Amores, Julián Morales Palomino*
- P.104** Regeneración del Carbón Activo Granular procedente del sistema de tratamiento de olor en una EDAR  
*Pedro Márquez García, Almudena Benítez De La Torre, Ángel Torrecillas Bonilla, María De Los Ángeles Martín Santos, José Ángel Siles López, Álvaro Caballero Amores, Jesús Hidalgo Carrillo, Francisco José Urbano Navarro*
- P.105** Influencia del Fe en el catalizador Ni-Al para la obtención de productos valiosos mediante el procesado acuoso a presión de la glicerina  
*Raquel Raso Roka, Joaquín Ruiz Palacín, Miriam Oliva Alcubierre, Lucía García Nieto, Jesús Arauzo Pérez*
- P.106** Estudio de la isomerización de glucosa a fructosa mediante el uso de catalizadores tipo Metal Organic Frameworks.  
*Marta Lara Serrano, Silvia Morales De La Rosa, José Miguel Campos Martín, Salet Balula, Víctor Karim Abdelkader Fernández, José Luis García Fierro*
- P.107** La estructura cristalina de la espinela  $MgAl_2O_4$  como condicionante de la actividad de catalizadores MN/ $MgAl_2O_4$  (MN: Rh y Pt) en reformado de biogás  
*Victoria Garcilaso, Jose Manuel Córdoba, Miguel Ángel Centeno, Jose Antonio Odriozola*
- P.108** Prototipo de fotobiorreactor Twin Layer para el cultivo de microalgas valorizando en forma de biomasa de N y P contaminantes terciarios en aguas residuales  
*Inmaculada González Granados, Pedro Márquez García, María De Los Ángeles Martín Santos, José Ángel Siles López, Arturo Francisco Chica Pérez, Natalia Herrero García, Carlos García Izquierdo, José María Gómez Palacios*
- P.109** Actividad de catalizadores Ni-Cu soportados sobre hidroxiapatita de origen natural para la reacción de Water-Gas Shift en condiciones de mezcla ideal  
*Unai Iriarte Velasco, Raquel Bravo, Zouhair Boukha, Jose Luis Ayastuy, Miguel Angel Gutiérrez Ortiz*

- P.110** Hidrodecloración catalítica de cloroformo a olefinas con catalizadores de Pd soportado sobre carbones obtenidos mediante activación química de lignina  
*Carlos Fernández Ruiz, Sichen Liu, Jorge Bedia, Sara Andreoli, Semih Eser, Juan José Rodríguez, Luisa María Gómez Sainero*
- P.111** Uso de glicerol obtenido biocatalíticamente a partir de aceite de coco en la acetalización catalítica de furfural para la obtención de aditivos de combustibles.  
*Federico Guerrero-Ruiz, Anton Dafinov, Edison Yara, Mercè Torres, Pilar Salagre Carnero, Yolanda Cesteros Fernández*
- P.112** Catalizadores de Ru soportado para la valorización de celulosa y derivados de la biomasa  
*José Rubén Balaguer Valero, Igor Pérez Sánchez, Fatima Zahra Azar, Maria Angeles Lillo Ródenas, M.Carmen Román Martínez*
- P.113** Valorización de grafito procedente de baterías gastadas como ánodo de celdas Li-ion de alto voltaje  
*Lucía Barbosa, Fernando Luna-Lama, Yarivith González Peña, Alvaro Caballero, Julián Morales*
- P.114** Hidrogenación en Flujo Continuo del Levulinato de Metilo  
*Layla Filiciotto, Antonio J. García?Olmo, Alina M. Balu, Antonio A. Romero, Jagdeep Singh, Ed De Jong, Jan C. Van Der Waal, Rafael Luque*
- P.115** Valorización de residuos de la poda de laurel: Películas para envasado activo de alimentos  
*Esther Rincón Rubio, Luis Serrano Cantador, Alina Mariana Balu, José Juan Aguilar Gavilán, Rafael Luque Álvarez De Sotomayor, Araceli García Núñez*
- P.116** Estudio de catalizadores de circonio en la hidrogenación en flujo continuo del levulinato de metilo a  $\gamma$ -Valerolactona  
*Noelia Lázaro, Ana Franco, Weiyi Ouyang, Alina M. Balu, Antonio A. Romero, Rafael Luque, Antonio Pineda*
- P.117** Preparación asistida por microondas de estructuras híbridas de carbono Ag/Ag<sub>2</sub>S derivadas de cerdas de cerdo como catalizadores para producción de hidrogeno  
*Camilla Maria Cova, Alessio Zuliani, Alain R. Puente Santiago, Alvaro Caballero, Mario J. Muñoz-Batista, Rafael Luque*
- P.118** Empleo de catalizadores ácidos basados en Pt/W/ZrO<sub>2</sub>, en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol  
*Elena Sánchez López, J. Hidalgo Carrillo, R. Estevez, L. Aguado-Deblas, F.M. Bautista, A. Marinas, F.J. Urbano*
- P.119** Combustión catalítica de biomasa residual en un combustor Spouted Bed cónico  
*María J San José, S. Alvarez, R. López*

# **CONFERENCIAS PLENARIAS**

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

PL.1 Conferencia "Fundación Ramón Areces"

---

## Síntesis de materiales basados en óxidos metálicos mixtos como catalizadores en procesos de catálisis ácida y/o redox

José M. López Nieto

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), 46022 Valencia, España  
[jmlopez@itq.upv.es](mailto:jmlopez@itq.upv.es)

Los procesos catalíticos industriales en fase heterogénea se llevan a cabo, en la mayoría de los casos, empleando catalizadores con estructuras cristalinas conocidas, en las que los centros activos y selectivos ocupan posiciones definidas dentro de dichas estas estructuras cristalinas. Este es el caso del molibdato de bismuto o el antimoniato de hierro (para la oxidación y amoxidación propeno a acroleína/acrilonitrilo) o el molibdato de hierro (en la oxidación de metanol a formaldehído). O la denominada TS-1, una zeolita MFI con los átomos de Ti en posiciones de red, empleada en reacciones de oxidación de hidrocarburos en fase líquida. En los últimos años, han aparecido nuevos tipos de catalizadores, basados en óxidos metálicos mixtos no estequiométricos, que dependiendo de su composición pueden ser empleados como catalizadores en reacciones catalizadas por centros ácidos y/o por centros con propiedades redox. Estos materiales, basados en bronce de metales de transición (molibdeno, wolframio, vanadio, etc.), pueden ser modificados durante la síntesis (incorporando isomórficamente otros metales de transición), generando catalizadores multifuncionales. Aunque algunas estructuras cristalinas eran conocidas desde el siglo pasado (la mayoría de ellos sintetizados por reacción de estado sólido), en las dos últimas décadas se han desarrollado nuevos métodos de síntesis que facilitan la obtención de materiales multifuncionales con mayor área superficial. Este es el caso de los materiales multicomponentes del tipo MoVTe(Sb)NbO, basados en bronce de molibdeno, que son empleados en procesos industriales de interés, tales como la oxidación parcial de propano a acroleína y acrilonitrilo o en la deshidrogenación oxidativa de etano, pero también de acroleína a ácido acrílico. Sin embargo, algunos materiales basados en bronce mixtos de W/Mo con V y/o Nb, con estructura TTB, son catalizadores efectivos para procesos de eliminación de contaminantes en fase gaseosa (H<sub>2</sub>S, tricloroetileno, VOC's, etc.).

Por otro lado, la transformación selectiva en fase líquida o en fase gaseosa de compuestos oxigenados de derivados de la biomasa, (incluyendo aquellos presentes en efluentes acuosos obtenidos por separación de fases de aceites pirolíticos), es un objetivo importante en el desarrollo de las biorrefinerías. En este caso, las reacciones en cascada en las que se requieren reacciones sucesivas de catálisis ácida (deshidrataciones, condensaciones, etc.) y/o reacciones de oxidación selectiva o hidrogenación, son procesos de gran interés industrial. En estos procesos, el empleo de materiales basados en bronce de wolframio y/o niobio con otros elementos de metales de transición incorporados isomórficamente en la estructura del bronce, o la deposición de metales sobre algunos de estos materiales, son buenos ejemplos del empleo de este tipo de materiales en procesos de interés en la valorización de la biomasa.

En esta presentación se mostrarán de forma comparativa tanto los métodos de síntesis y de caracterización de estos materiales, como algunas de las propiedades catalíticas (en procesos en fase líquida o en fase gaseosa) reportados en los últimos años.

Agradecimientos

El autor agradece la financiación de los Proyectos de investigación del Plan Nacional (CTQ2015-68951-C3-1-R) y del programa Severo Ochoa (SEV-2016-0683).



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

PL.2

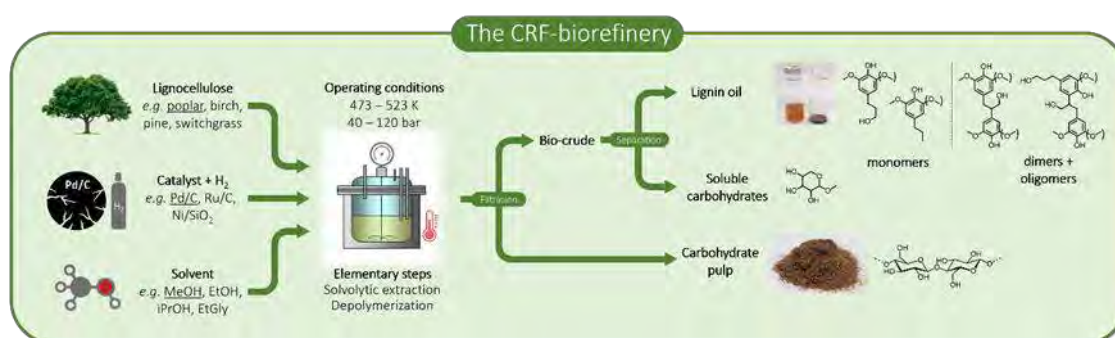
## Catalytic reductive fractionation of lignocellulose: introducing the lignin-first biorefinery

B.F. Sels

KU Leuven, Center for Sustainable Catalysis and Engineering, Celestijnenlaan 200f, 3001 Heverlee, Belgium  
[bert.sels@kuleuven.be](mailto:bert.sels@kuleuven.be)

The goal of a 'bio-refinery', in analogy to the petro-refinery, is to fractionate a raw renewable carbon resource into specific and purified product mixtures, creating valuable streams which can be processed further by the chemical industry. The most abundant and probably most promising sustainable resource is lignocellulose, which is the structural material of plant biomass. Many biorefinery schemes focus on (hemi)cellulose valorisation, while the complex lignin fraction is regarded as a waste product that can be implemented in low-value applications, but is mostly burned for energy recuperation. In pursuing more added value, the production of platform chemicals or fuels from lignin clearly remains one of the foremost challenges in current biomass conversion.

An alternative bio-refinery concept that recently receives increasing attention, is termed catalytic reductive fractionation (CRF).<sup>1</sup> During this process, woody or herbaceous biomass is processed at elevated temperatures (423 K – 523 K) in an organic solvent (e.g. methanol), in presence of a heterogeneous redox catalyst under hydrogen atmosphere. Lignin as present in the matrix is extracted through solvolysis and is simultaneously disassembled via hydrogenolysis. This results in a select number of phenolic monomers, dimers and short oligomers, together with a carbohydrate pulp, ready for further valorisation. In this contribution, we (i) present the concept in general and (ii) show a profound examination on the role of the catalyst,<sup>2</sup> the solvent,<sup>3, 4</sup> and acidic/alkaline additives.<sup>5</sup> Use of the phenolic compounds from the isolated lignin oil for the synthesis of chemicals and materials will be presented.



### Referencias

- [1] S. Van den Bosch, W. Schutyser, R. Vanholme, T. Driessen, S. F. Koelewijn, T. Renders, B. De Meester, W. J. J. Huijgen, W. Dehaen, C. M. Courtin, B. Lagrain, W. Boerjan, B. F. Sels, Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps, *Energy Environ. Sci.* 8, 1748-1763 (2015).
- [2] S. Van den Bosch, W. Schutyser, S. F. Koelewijn, T. Renders, C. M. Courtin, B. F. Sels, Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood, *Chem. Commun.* 51, 13158-13161 (2015).

- [3] W. Schutyser, S. Van den Bosch, T. Renders, T. De Boe, S. F. Koelewijn, A. Dewaele, T. Ennaert, O. Verkinderen, B. Goderis, C. M. Courtin, B. F. Sels, Influence of bio-based solvents on the catalytic reductive fractionation of birch wood, *Green Chem.* 17, 5035-5045 (2015).
- [4] T. Renders, S. Van den Bosch, T. Vangeel, T. Ennaert, S.-F. Koelewijn, G. Van den Bossche, C. M. Courtin, W. Schutyser, B. F. Sels, Synergetic Effects of Alcohol/Water Mixing on the Catalytic Reductive Fractionation of Poplar Wood, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, (2016).
- [5] T. Renders, W. Schutyser, S. Van den Bosch, S.-F. Koelewijn, T. Vangeel, C. M. Courtin, B. F. Sels, Influence of Acidic (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) and Alkaline (NaOH) Additives on the Catalytic Reductive Fractionation of Lignocellulose, *ACS Catal.*, 2055-2066 (2016).



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

### PL.3

---

## **Solid catalyst desing for closed CO<sub>2</sub> cycles**

**Regina Palkovits**

RWTH Aachen University, Aachen/University;  
palkovits@itmc.rwth-aachen.de

Renewable carbon feedstocks such as biomass and CO<sub>2</sub> present an important element of future circular economy. Especially biomass as highly functionalized feedstock provides manifold opportunities for the transformation into attractive platform chemicals. However, these resources require novel paradigms in process design. Fossil feedstocks are processed in stationary gas-phase processes at elevated temperature. On the contrary, biorefineries are based on processes in polar solvents at moderate conditions to selectively deoxygenate the polar, often thermally instable and high-boiling molecules. Considering “green electrons” provided by renewable energy technologies, also dynamic (electro)catalytic processes become attractive as key technology of a throughout circular economy.

Herein, novel concepts in catalyst design will be discussed focusing on solid molecular catalysts for CO<sub>2</sub> activation, novel biomass transformations as well as the future role of a potentially electrified biorefinery.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

PL.4

---

## Retos y Oportunidades de la Catálisis aplicada a la Industria del Petróleo

Juana Frontela Delgado

Centro de Investigación de CEPESA, España  
*juana.frontela@cepsa.com*

Casi todo lo que nos rodea proviene del petróleo, todo se ve afectado por el petróleo.

El refinado de petróleo crudo es una industria madura. La primera refinería se construyó en 1850. En estos primeros días de la industria petrolera, los métodos, procesos y tecnologías eran muy diferentes a los métodos que se usan en la actualidad.

Más de 150 años después, los factores clave están obligando a la Refinación a cambiar y adaptarse a la Legislación, la Sociedad y el Medio Ambiente y a proporcionar energía y productos químicos al mismo tiempo. Esta presentación irá desde "qué se está jugando y cómo" en este juego (Dinámicas de aceites y legislación y obligaciones sociales), Productos y Tecnologías y, a "dónde" son oportunidades para refinerías y petroquímicas.

Se presentará una descripción general de los mercados, la demanda y la oferta de productos refinados y petroquímicos y las tendencias futuras.

En la desafiante situación mundial actual, con un planeta cada vez más poblado, el agotamiento progresivo de los recursos fósiles, los aumentos de los precios del petróleo, los crudos no convencionales disponibles y las preocupaciones ambientales, como el cambio climático y la calidad del aire, las industrias de refinación y petroquímica tienen que evolucionar.

Esto abrirá nuevas oportunidades para este sector altamente competitivo: productos mejores y más sostenibles, procesos más eficientes, nuevos productos químicos, combustibles ecológicos, biomasa y desechos de coprocesamiento, suministro de productos biológicos y bioenergía dentro del concepto de bioeconomía ...

Para enfrentar y anticiparse a regulaciones más restrictivas, los Programas de Investigación y Desarrollo son claves para ser rentables.

La catálisis está presente en la mayoría de los procesos de refinación y petroquímica y puede desempeñar un papel importante en los próximos años para cumplir con la demanda de la sociedad. Los proveedores de catalizadores y tecnología tendrán que desarrollar nuevos productos y mejorar sus carteras para permitir que la industria petrolera procese biomásas en forma conjunta, para encubrir crudos resistentes, para ser resistente a nuevos venenos, para mejorar la regenerabilidad de los catalizadores ...

Por último, pero no menos importante, las nuevas políticas con respecto a GHE obligarán a las compañías de energía a invertir en la investigación sobre cómo integrar no solo la biomasa sino también la energía renovable en sus negocios. España debido a su ubicación es un país rico en sol y viento y en el último año ha habido un aumento en el uso de la energía solar y eólica. Las empresas con base en Fuentes minerales tendrán que enfrentar la integración de fuentes alternativas y, nuevamente, la Investigación y el Desarrollo jugarán un papel clave. Una vez más, el proveedor de tecnología jugará un papel importante en el juego.

¡Vámonos! ¡Se acercan nuevos retos y oportunidades para la palabra catalítica!



# **CONFERENCIAS KEYNOTE**



Córdoba, 24 - 26 Junio 2017

K.1

---

## Transformación catalítica de la glicerina, subproducto en la obtención de biodiésel, en productos de interés en química fina e industrial

**R. Estevez\*, D. Luna, F.M bautista**

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Nanoquímica (IUNAN), Campus de Rabanales, Crta. Nacional IV Km 396. Córdoba, España.

\*e-mail: q12agdel@uco.es

### 1. Introducción

Durante el desarrollo de mi Tesis Doctoral, nos hemos centrado en la síntesis y caracterización de catalizadores heterogéneos con diferentes propiedades, texturales y ácidas, y su posterior aplicación en reacciones de valorización de la glicerina para su transformación en compuestos químicos de alto valor en Química Fina e Industrial. Concretamente, los objetivos propuestos se pueden resumir en los siguientes:

1.- Como primer objetivo se ha planteado el estudio de la reacción de doble deshidratación de la glicerina para obtener acroleína, en fase líquida y sin empleo de disolventes. Para ello, se ha sintetizado y caracterizado un fosfato de aluminio amorfo, comparando su actividad con una serie de zeolitas comerciales.

2.- Los mejores resultados de obtención de acroleína en fase gaseosa empleando sólidos y condiciones de reacción similares, nos hizo plantear una segunda reacción de valorización de la glicerina, como es la eterificación de la misma con *tert*-Butanol. Dicha reacción rinde éteres (h-GTBE) que pueden ser empleados como aditivos a los combustibles. Para ello, se estudiaron las mejores condiciones de reacción sobre un catalizador comercial, la resina de intercambio iónico Amberlita-15 y dichas condiciones se emplearon para llevar a cabo la reacción con una serie de sílices híbridas funcionalizadas con grupos sulfónicos.

3.- Los resultados obtenidos con las sílices funcionalizadas nos llevó a sintetizar, de manera novedosa, una serie de silicoaluminofosfatos amorfos con grupos sulfónico en su estructura, variando condiciones como la relación molar Al/P, la cantidad de precursor silícico o el tipo de precursor, conteniendo directamente los grupos sulfónico en su estructura o bien un precursor de los mismos, como son los grupos tiol.

### 2. Experimental

1.- El fosfato de aluminio amorfo se ha sintetizado mediante un método sol-gel simple y económico, partiendo de una disolución de  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . El fosfato de aluminio se calcinó a diferentes temperaturas y se aplicó en la reacción de deshidratación de la glicerina en fase líquida y ausencia de disolvente. A modo comparativo se empleó una zeolita HY y otra HZSM-5, ésta última con dos relaciones Si/Al diferentes, 50 y 30.

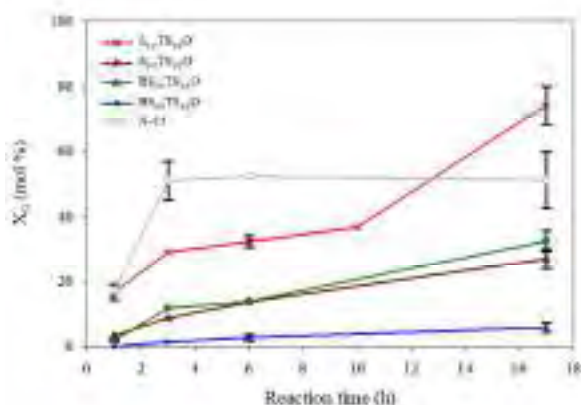
2.- La reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol se ha llevado a cabo en un reactor autoclave. Una vez se obtuvieron las mejores condiciones de reacción, se estudió el comportamiento catalítico de diferentes organosílices con grupos sulfónico en su estructura, obtenidos tras oxidación de puentes tetrasulfuro de diferentes precursores. Se ha determinado la influencia que tienen sobre la reacción factores como la acidez, la hidrofilia/hidrofobia del material, las propiedades texturales, etc.

3.- Los silicoaluminofosfatos con grupos sulfónico en su estructura se han sintetizado por un método sol-gel análogo al empleado para la síntesis del fosfato de aluminio, aunque añadiendo un precursor silícico que permite la incorporación de dichos grupos sulfónico de manera directa o indirecta. Además, se ha evaluado la influencia de la radiación microondas en la reacción objeto de estudio.

### 3. Resultados y discusión

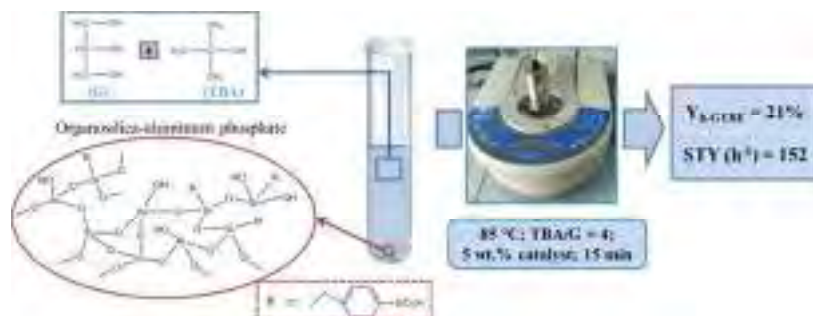
1.- De los diferentes sólidos empleados, el  $\text{AlPO}_4$  calcinado a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  exhibió el mayor valor de rendimiento a acroleína (23 %) debido a su mayor balance de centros ácidos de Lewis de fortaleza débil-media y también al tamaño grande de los mesoporos que dicho sólido exhibe, que evita la desactivación por la acción del coque que se genera durante la reacción.

2.- En la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol, la organosílice que exhibió una mayor densidad de centros ácidos promovió una mayor formación de los productos de interés (Rendimiento a los h-GTBE = 28%). Además, los grupos silanoles presentes en dicho catalizador parecen disminuir el efecto negativo del agua generada durante la reacción (revierte el equilibrio). Además, las sílices híbridas exhibieron una mayor estabilidad térmica que la Amberlita, lo que las convierte en materiales muy interesantes para reacciones que requieran de catálisis ácida y temperaturas elevadas.



**Figura 1.** Actividad catalítica de los catalizadores empleados con el tiempo de reacción. S (TEOS), TS (bis(3-(triethoxysilyl)propil)-tetrasulfuro), BS (1,4-bis(triethoxysilyl)benzene)<sup>1</sup>.

3.- Los silicoaluminofosfatos con grupos sulfónico en su estructura se han sintetizado por un método sol-gel análogo al empleado para la síntesis del fosfato de aluminio, aunque añadiendo un precursor silícico que permite la incorporación de dichos grupos sulfónico de manera directa o indirecta. Además, se ha evaluado la influencia de la radiación microondas en la reacción objeto de estudio.



**Figura 1.** Esquema del proceso de reacción y resultados con el mejor catalizador empleando microondas <sup>2</sup>.

### Referencias

1. R. Estevez, M. I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, D. Luna, F. J. Romero-Salguero, F. M. Bautista, Appl. Catal. A-Gen 526 (2016) 155-163
2. R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F. Bautista, Appl. Catal. B-Environ. 213 (2017) 42-52.

### Agradecimientos

Junta de Andalucía (TEP-7723); MICINN (ENE 2016-81013-R)





Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

## K.2

### **Síntesis de Materiales Híbridos Metal-Orgánicos Estructurados a partir de Unidades 1D. Estudio de sus Propiedades y Aplicaciones.**

**José María Moreno, Alexandra Veltz, Urbano Díaz y Avelino Corma\***

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València- Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos, Valencia, España.

\*[acorma@itq.upv.es](mailto:acorma@itq.upv.es)

#### **1. Introducción (tamaño de letra 11 y en negrita)**

Actualmente, la nanociencia se presenta como un campo de suma relevancia para satisfacer las demandas requeridas por la sociedad. En particular, los materiales híbridos emergen como una de las temáticas más atractivas debido a la versatilidad que presentan, diseñándose *a priori* estos materiales con propiedades físico-químicas específicas, empleándose con éxito en múltiples aplicaciones desde las más convencionales hasta otras más nanotecnológicas.<sup>1-3</sup>

El presente trabajo se ha centrado en el desarrollo de nuevos materiales metal-orgánicos nanoestructurados, su posterior caracterización y empleo en diferentes aplicaciones. Para llevar a cabo el diseño de estos materiales, se ha estudiado la influencia de los parámetros de síntesis, de los espaciadores orgánicos y de los nodos metálicos que componen su entramado estructural y su posterior uso, en función de sus características, en diversas aplicaciones. En consecuencia, los resultados presentados se organizan en tres apartados dependiendo de los parámetros estudiados en la generación de estas nuevas familias de materiales metal-orgánicos.

#### **2. Experimental**

En el primer apartado, se prepararán materiales metal-orgánicos, partiendo de diferentes fuentes inorgánicas de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y espaciadores orgánicos monodentados (ácido 4-etilbenzoico, ácido 4-heptilbenzoico y ácido 4-dodecilbenzoico), en los que para su preparación se modificará el solvente o mezcla de ellos empleados como medio de síntesis. En concreto, se utilizará agua, DMF y mezclas DMF/agua, ajustándose en cada caso la temperatura (90-150°C) y el tiempo de preparación para cada familia de materiales (24h-7 días). Estos materiales se emplearon como catalizadores heterogéneos en la formación de la 1,5-benzodiazepina, llevándose a cabo en un reactor cónico cerrado bajo atmósfera de aire y con agitación mecánica a 65°C.

En el segundo estudio, para complementar lo ya estudiado en el capítulo anterior, se pretende analizar el efecto de incorporar espaciadores orgánicos monodentados con diferentes grupos funcionales en posición *para* (ácido 4-nitrobenzoico, ácido 4-bromobenzoico, ácido 4-etilbenzoico y ácido 4-aminobenzoico) combinados con nodos octaédricos de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Para ello, se fijan las condiciones óptimas para la síntesis solvotermal, empleándose en todos los casos como medio de síntesis la mezcla DMF/agua. Siguiendo la misma metodología se prepara un material híbrido bimetálico. Específicamente, se emplea el espaciador orgánico monodentado ácido 4-nitrobenzoico, con la diferencia de emplear en este caso tanto una fuente inorgánica de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) como de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). La actividad catalítica de estos materiales fue estudiada en la cianosililación de benzaldehído empleando cianotrimetilsilano y benzaldehído a 30°C bajo atmósfera de nitrógeno y en la oxidación de tiofenol empleando acetonitrilo

como disolvente a 70°C bajo atmósfera de oxígeno. Además, se sintetiza un nuevo material metal-orgánico basado en el mismo procedimiento de síntesis y en el empleo del espaciador orgánico ácido 4-mercaptobenzoico y una fuente precursora de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y otra de paladio (cloruro de bis(benzonitrilo)paladio (II)). Estos materiales son sometidos a un proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno y empleados como catalizadores en la acetalización de aldehídos, en la esterificación de ácidos alifáticos, en la reacción de apertura del anillo del óxido de estireno y en la reacción *one-pot* tipo tándem de oxidación-acetalización.

Por último en el tercer apartado, se estudia la síntesis de diferentes materiales híbridos basados en espaciadores orgánicos monodentados (ácido 4-etilbenzoico, ácido 4-heptilbenzoico y ácido 4-dodecilbenzoico) y en el empleo de diferentes fuentes metálicas ( $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) usando DMF o mezcla DMF/agua como medio de síntesis. Se evaluó la capacidad de los materiales metal-orgánicos sintetizados para retener y liberar de forma controlada la feromona *Aonidiella aurantii* (Maskell), impregnado los materiales con la feromona mencionada y estudiando la capacidad de liberación durante 60 días de aireación.

### 3. Resultados y discusión

En el primer apartado, gracias a las unidades orgánicas monodentadas empleadas, las cuales presentan una cadena alifática en su composición, se consigue una doble función: (i) estructural al coordinarse con el nodo metálico gracias al grupo carboxílico que presentan y (ii) como modulador del crecimiento debido a las cadenas alquílicas que determinan el nivel de estructuración y dimensionalidad alcanzado. Además, se estudia la influencia de diferentes parámetros de síntesis, en especial la naturaleza de los solventes empleados, obteniéndose un nivel de estructuración 3D, mesoscópico o laminar cuando se emplea  $\text{H}_2\text{O}$ , DMF<sup>4-7</sup> o DMF/ $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. Finalmente, se analizó el comportamiento de cada fase estructural producida en la síntesis de benzodiazepinas, producto de interés en la industria farmacéutica obteniendo elevados rendimientos y selectividades con el nivel de estructuración 3D.<sup>8</sup>

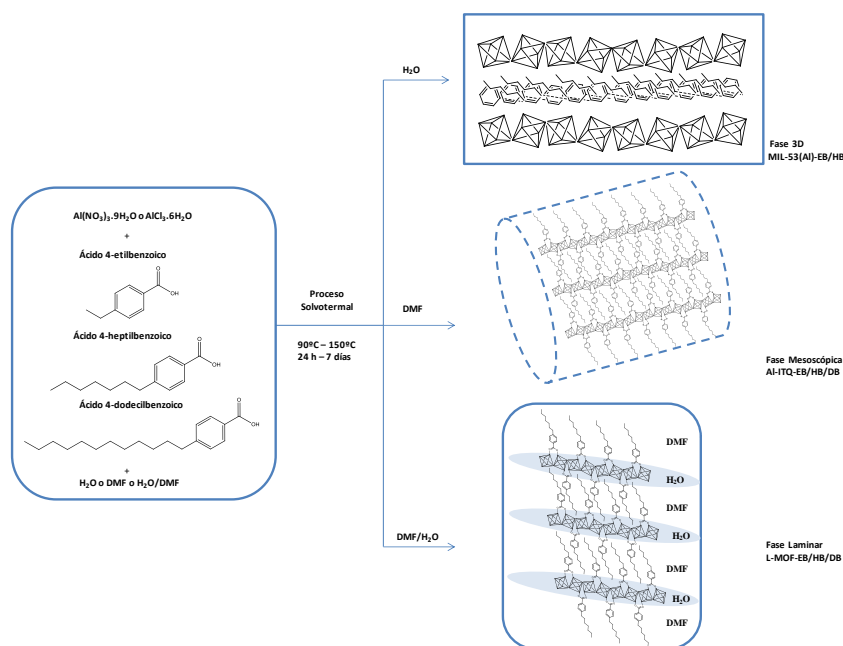
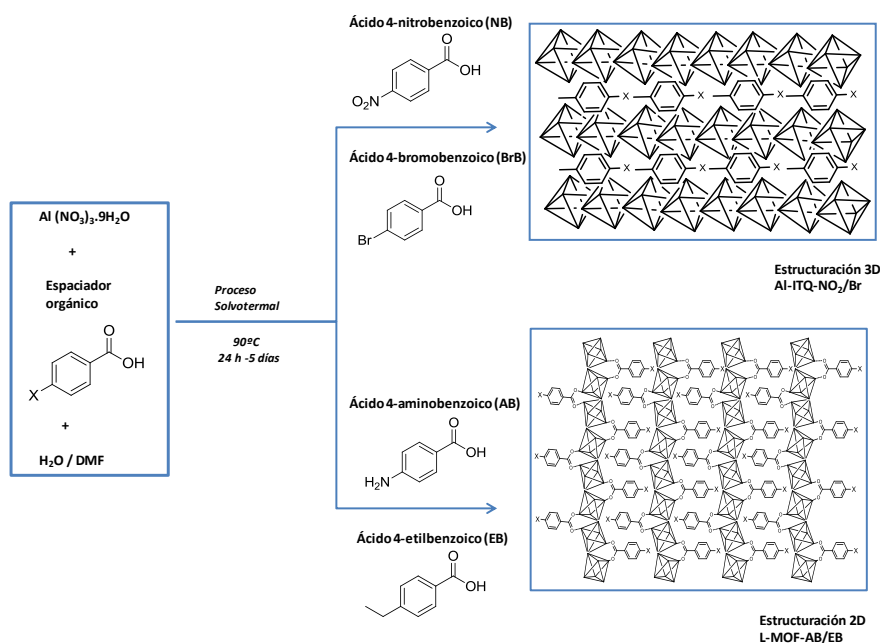


Figura 1. Rutas de síntesis para obtener nuevos materiales metal-orgánicos con diferentes niveles de estructuración.

A continuación, en el segundo apartado, para dar un paso más en el conocimiento de esta clase de materiales, se ha modificado la unidad orgánica empleándose espaciadores orgánicos monodentados que presentan un grupo funcional en su composición. De esta forma, se estudia la obtención de nuevos materiales metal-orgánicos, analizándose la influencia de emplear grupos dadores o aceptores de electrones en el nivel de estructuración finalmente alcanzado (2D o 3D). Además, se evaluó su actividad catalítica como ácido de Lewis, determinando la influencia del nivel de estructuración y la presencia de dichos grupos funcionales en su reactividad. Posteriormente, se introdujo directamente en el proceso de síntesis solvotermal hierro como segundo nodo metálico, incorporándose con éxito en la red metal-orgánica, generando un nuevo material que mejora los resultados catalíticos anteriormente obtenidos debido al efecto sinérgico establecido entre ambos nodos metálicos.<sup>9</sup> Más concretamente, cuando se emplea el espaciador orgánico con grupos tiol en su composición, se generan grupos sulfónicos ácidos tras un tratamiento post-síntesis de oxidación que permite obtener materiales que fueron excelentes catalizadores en reacciones demandantes de acidez. Además, se incorporaron nanopartículas de paladio a dicho material, generando un material bifuncional capaz de llevar a cabo reacciones consecutivas en un solo paso.



**Figura2.** Representación esquemática de las rutas de síntesis empleadas para obtener materiales metal-orgánicos con diferentes morfologías empleando ligandos monodentados con diferentes grupos sustituyentes en posición *para* del anillo aromático.

Por último, en el tercer apartado, se han sintetizado nuevos materiales metal-orgánicos basados en los espaciadores orgánicos monodentados empleados en el apartado primero, pero utilizando en este caso diferentes elementos metálicos (Zr, Cu, Ni y Ln) como unidades inorgánicas de construcción, obteniéndose distintos niveles de estructuración en función de los mismos. Finalmente, se empleó el material basado en nodos de níquel como plaguicida en la liberación controlada de compuestos orgánicos, en concreto, feromonas, dentro de un ámbito agroquímico.<sup>10</sup>



#### 4. Conclusiones

Se han generado diferentes familias de materiales metal-orgánicos basados en la formación de sub-unidades unidimensionales constituidas por unidades orgánicas e inorgánicas, las cuales se han asociados para obtener materiales con diferentes niveles de estructuración en función de las condiciones de síntesis, espaciador orgánico empleado y unidades inorgánicas introducidas. Dichos materiales han sido utilizados exitosamente como catalizadores heterogéneos en diferentes procesos catalíticos de interés industrial y también como dispensador en la liberación controlada de compuestos orgánicos volátiles.

#### Referencias

1. A. Corma, H. García y F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4606-4655.
2. P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle y G. Férey, *Angew. Chem.* 118 (2006) 6120-6124.
3. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe y O. M. Yaghi, *Science* 341 (2013) 1230444.
4. P. García-García, J. M. Moreno, U. Díaz, M. Bruix y A. Corma *Nat. Commun* 7 (2016) 10835.
5. E. Caballero-Mancebo, B. Cohen, J. M. Moreno, A. Corma, U. Díaz y A. Douhal *ACS Omega* 3 (2018) 1600-1608.
6. E. Caballero-Mancebo, J. M. Moreno, A. Corma, U. Díaz, B. Cohen y A. Douhal *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 20159-20169.
7. E. Caballero-Mancebo, J. M. Moreno, B. Cohen, U. Díaz, A. Corma y A. Douhal *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 32885-32894.
8. J. M. Moreno, A. Veltý, J. A. Vidal-Moya, U. Díaz y A. Corma *Dalton Trans.* 47 (2018) 5492-5502.
9. J. M. Moreno, A. Veltý, U. Díaz y A. Corma *Chem. Sci.* 10 (2019) 2053-2066.
10. J. M. Moreno, I. Navarro, U. Díaz, J. Primo y A. Corma *Angew. Chem.* 55 (2016) 11026-11030.



# **COMUNICACIONES ORALES**

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.001

## Catalizadores zeolíticos nanocristalinos: síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas

**E. M. Gallego\***, C. Paris, M. R. Díaz-Rey, M. E. Martínez-Armero, J. Martínez-Triguero, C. Martínez, M. Moliner, A. Corma.

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas.  
Avenida de los Naranjos s/n, 46022 València, Spain.

\*[evgalsa1@itq.upv.es](mailto:evgalsa1@itq.upv.es)

### 1. Introducción

El interés en la síntesis de zeolitas con un tamaño de cristal menor de 100 nm, zeolitas nanocristalinas, se ha incrementado en la última década debido tanto a sus aplicaciones catalíticas convencionales como a nuevos usos relacionados con la nanomedicina o su empleo como sensores químicos [1]. En la bibliografía se recogen múltiples metodologías que permiten la síntesis de zeolitas en la escala nanométrica [1]. En general, los métodos descritos que suponen un buen control de la composición química final del sólido y altos rendimientos de síntesis requieren el empleo de agentes directores de estructura (ADEs) complejos, con largas cadenas alifáticas [2].

En el presente trabajo, se propone el uso de nuevos ADEs alquilamonios sustituidos sencillos (*Figura 1*), para la síntesis directa de zeolitas nanocristalinas de tipo Beta y ZSM-5, con diferentes relaciones Si/Al y buenos rendimientos de síntesis (en torno al 90%) [3]. Las propiedades catalíticas de dichas nanozeolitas han sido estudiadas en distintas reacciones de interés industrial, como la alquilación de benceno para obtener cumeno con las zeolitas tipo Beta, o la transformación de metanol a olefinas usando zeolitas ZSM-5 [3].

### 2. Experimental

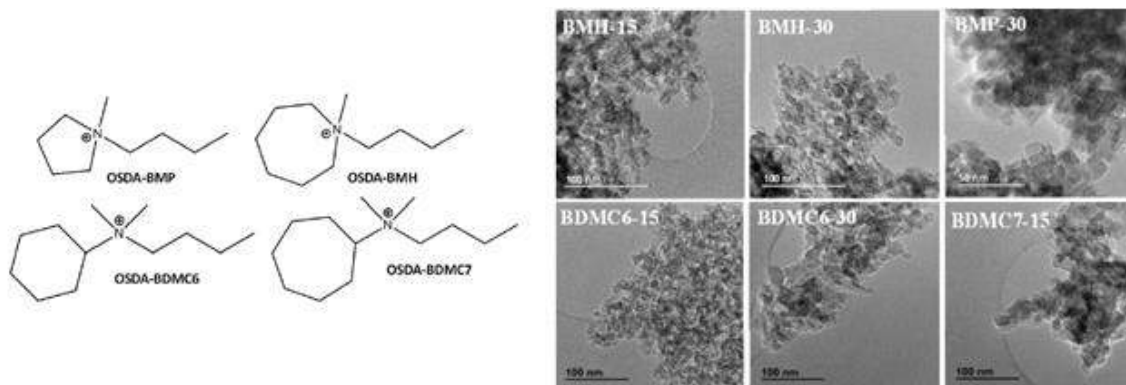
La composición de los geles estudiados cumple las relaciones molares  $\text{SiO}_2 : 0.017\text{-}0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.4 \text{ OSDA(OH)} : 15 \text{ H}_2\text{O}$ . Tras 14 días a 150°C, los geles resultantes son filtrados y los sólidos obtenidos calcinados en aire a 550°C.

Los materiales obtenidos son caracterizados por difracción de rayos X (DRX), análisis químico (ICP), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y transmisión (TEM), adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos y medidas de acidez superficial por espectroscopia infrarroja (FT-IR) tras adsorción-desorción de piridina.

La actividad catalítica de las zeolitas tipo Beta nanocristalinas se evalúa para la reacción de alquilación de benceno a cumeno con propileno (condiciones de reacción: 3.5 MPa, 398 K, WHSV=25 h<sup>-1</sup>, B/P=3.5) y la oligomerización de 1-penteno (condiciones de reacción: 4.0 MPa, 473 K, WHSV=14.3-25 h<sup>-1</sup>, C5=:C7=60:40). La actividad catalítica de las nanozeolitas tipo ZSM-5 se ha comprobado para la conversión de metanol a olefinas (condiciones de reacción: 723 K, WHSV=10 h<sup>-1</sup>).

### 3. Resultados y discusión

La *Figura 1-izda* recoge los ADEs utilizados en el presente estudio. El ADE-BMP, con un anillo de cinco miembros, permite la obtención de la zeolita ZSM-5 nanocristalina con relaciones Si/Al=30. Para conseguir la zeolita Beta nanocristalina es necesario emplear ADEs con un anillo más voluminoso, que permitirá la cristalización de zeolitas de poro más grande, como la zeolita Beta. En este sentido, se han estudiado distintos amonios cuaternarios como ADEs con anillos de seis y siete miembros, obteniéndose con todos ellos la formación de la zeolita Beta con relaciones Si/Al=15-30.

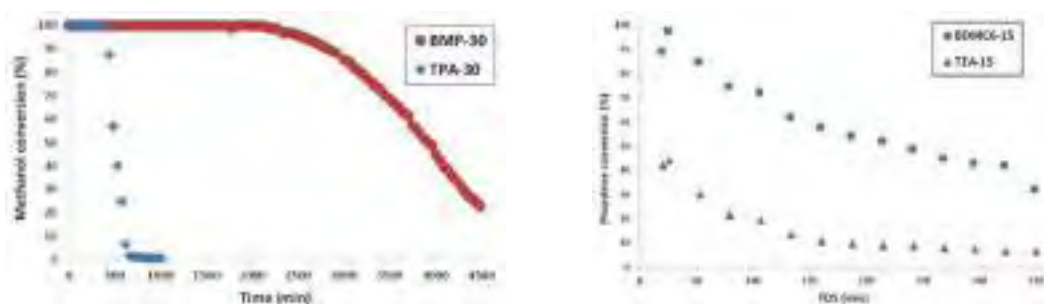


**Figura 1.** Agentes directores de estructura (ADEs) utilizados para la síntesis (izda) e imágenes TEM de las nanozeolitas Beta y ZSM-5 sintetizadas (dcha).

Las imágenes de microscopía TEM revelan la naturaleza nanocrystalina de las muestras sintetizadas (10-20 nm, ver *Figura 1-dcha*). Estos sólidos se comparan con las zeolitas obtenidas utilizando el agente director clásico para las estructuras ZSM-5 (hidróxido de tetrapropilamonio, TPA) y Beta (hidróxido de tetraetilamonio, TEA), en análogas condiciones de síntesis, obteniéndose materiales con menores rendimientos de síntesis y mayores tamaños de cristal:  $\approx 35\text{-}40$  nm para la nanoBeta sintetizada con TEA, y cristales entre 200-250 nm para la ZSM-5 obtenida con TPA.

La muestra BMP-30, ZSM-5 nanocrystalina, fue estudiada en la reacción de transformación de metanol a olefinas, en comparación con la obtenida utilizando TPA. La *Figura 2-izda* muestra la gran mejora existente en el tiempo de vida media del catalizador, consecuencia directa de la disminución del tamaño de cristal.

Las zeolitas nanocrystalinas tipo Beta se estudiaron en el proceso catalítico de obtención de cumeno por alquilación de benceno (*Figura 2-dcha*). La nanoBeta BDMC6-15 presenta una mayor conversión y una menor desactivación en comparación con la Beta nanocrystalina sintetizada con TEA.



**Figura 2.** Izda-Conversión de metanol utilizando catalizadores tipo ZSM-5 ( $T=723\text{K}$ ,  $\text{WHSV}=10\text{h}^{-1}$ ,  $\text{Wcat}=50\text{mg}$ ). Dcha-Conversión en la alquilación de benceno a cumeno con propileno utilizando catalizadores tipo Beta ( $P=3.5$  MPa,  $T=398$  K,  $\text{WHSV}=25$  h<sup>-1</sup>,  $B/P=3.5$ ),

#### 4. Conclusiones

Se ha logrado la síntesis de zeolitas Beta y ZSM-5 nanocrystalinas ( $\approx 10\text{-}20\text{nm}$ ) con distintas relaciones Si/Al (15-30) y buenos rendimientos ( $>90\%$ ), utilizando alquilamonios substituidos sencillos como ADEs. Estas nanozeolitas sintetizadas presentan mejores propiedades catalíticas en comparación con otras zeolitas comerciales de semejantes características.

#### Referencias

1. S. Mintova, M. Jaber, V. Valtchev, Chem. Soc. Rev., 44 (2015) 7207-7233.
2. (a) O. Larlus, S. Mintova, S. T. Wilson, R. R. Willis, H. Abrevaya, T. Bein, Microp. Mesop. Mater., 142 (2011) 17-25; (b) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, Nature, 461 (2009) 246-249.
3. E. M. Gallego, C. Paris, M. R. Díaz-Rey, M. E. Martínez-Armero, J. Martínez-Triguero, C. Martínez, M. Moliner, A. Corma, Chem. Sci., 8 (2017) 8138-8149.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.002

---

**MW - Synthesis of Ag nanoclusters with extraordinary catalytic activity: from batch to continuous process. R. Manno<sup>1</sup>, V. Sebastian<sup>1, 2, 3\*</sup>, R. Mallada<sup>1, 2, 3\*</sup>, J. Santamaria<sup>1, 2, 3</sup>**

<sup>1</sup> Nanoscience Institute of Aragon and Chemical and Environmental Engineering Department, University of Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain

<sup>2</sup> Networking Research Center CIBER-BBN, 28029 Madrid, Spain

<sup>3</sup> Aragón Materials Science Institute, ICMA, CSIC – University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

\*Autor principal: [victorse@unizar.es](mailto:victorse@unizar.es), [rmallada@unizar.es](mailto:rmallada@unizar.es).

### 1. Introduction

Metal nanoclusters, characterized by diameter smaller than 2nm, present a high number of atoms over the external surface. As the size of metal clusters decreases photoluminescence and high catalytic activity increase.<sup>1</sup> Several studies underline the advantages of silver NCs, in a wide range of catalytic applications, such as dehydrogenation of alcohols<sup>2</sup>, propylene oxidation<sup>4</sup>, and reduction of 4-nitrophenol<sup>3</sup> are some examples. Thanks to the high coordination between carboxylate groups and silver atoms, polyacrylic acid represents an excellent stabilizer of silver clusters also at low concentration<sup>5</sup>. Herein, we present a detailed study to move from batch to continuous process for the synthesis of stable silver nanoclusters homogeneously dispersed in water.

Microwaves (MW) heating and microfluidic will be combined, allowing a stable control of mixing, residence time and temperature profile. Furthermore, the clusters will be subsequently deposited over porous channels of SBA-15, improving their stability. On the other hand, the possibility to adopt a catalytic support allows to separate the catalyst further and to re-use it for several cycles.

### 2. Experimental

Two different experimental set-ups were adopted for the synthesis of Ag clusters:

- Traditional batch method was performed in a cylindrical quartz reactor located in the center of a monomode CEM-MWs Discover cavity, adopting 17s and 200W as heating time and power respectively. Temperature distribution was accurately determined with an IR Camera and an optical fiber located in three different points of the reactor.
- Innovative continuous synthesis occurred in a helicoidally microfluidic reactor fixed in the center of a rectangular MW cavity, with a residence time of 17s and a power of 16W. An ice bath drastically cools the flow outside of the cavity preventing subsequent growth.

The clusters obtained were fixed over the porous surface of SBA-15 by impregnation and the reduction of 4-nitrophenol was adopted to evaluate their catalytic activity.

### 3. Results and discussion

Microfluidic reactor allowed to reach faster the maximum temperature of the reaction, as clearly reported in figure 1a. Furthermore, the drastic reduction of the heating volume strongly decreases the standard deviation of the temperature profile, ensuring a more homogeneous and better control of the temperature profile. The fast cooling mechanism of continuous flow synthesis allowed both to decrease the average size and to better control the particle size distribution, figure 1b.

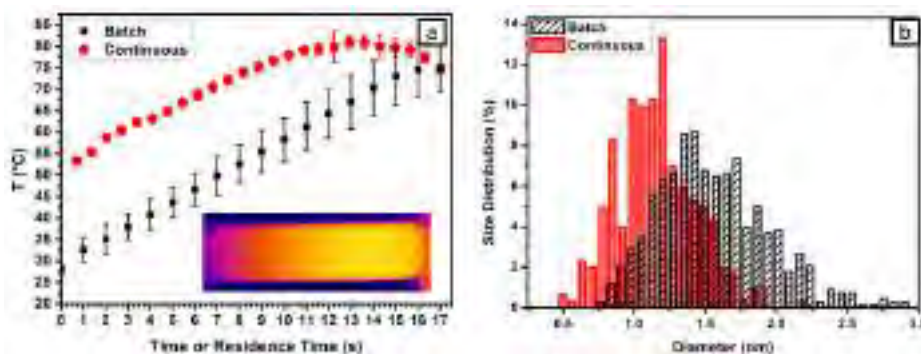


Figura 1. Temperature profile (a) and size distribution (b) for Batch and Continuous Synthesis, in black and red respectively.

The clusters were deposited on SBA-15 nanorods, decorating its channels (Figure 2a) with a concentration of 1% in weight. The clusters completely reduced 4-Nitrophenol in less than 8 minutes with only 1mg/l of catalyst, figure 2b.

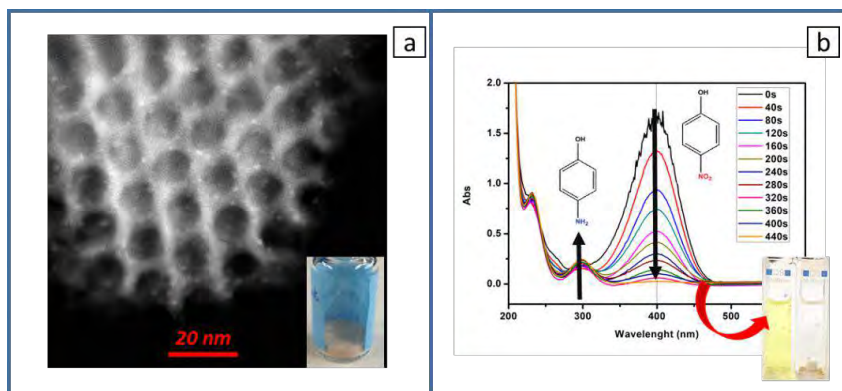


Figura 2. TEM image of SBA15-Ag Clusters (a) and UV-VIS spectra of the reduction of 4-Nitrophenol with 1mg/l of catalyst (b).

#### 4. Conclusion

The combination of microfluidic and microwaves allowed obtaining a better control of temperature distribution in the reactor, resulting in smaller and narrower size distribution on the production of Ag clusters. The reduced size of the clusters and the stability conferred by the porous support strongly increased its catalytic activity.

#### Acknowledgments

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 721290. This publication reflects only the author's view, exempting the Community from any liability. Project website: <http://cosmic-etn.eu/>.

#### References

1. Attia, Y. & Samer, M. Metal clusters : New era of hydrogen production. **79**, 878–892 (2017).
2. Shimizu, K., Sato, R. & Satsuma, A. *Zuschriften Direct C À C Cross-Coupling of Secondary and Primary Alcohols Catalyzed by a  $\gamma$ -Alumina-Supported Silver Subnanocluster.* **8603**, 4042–4046 (2009).
3. Geng, Q. & Du, J. Reduction of 4-nitrophenol catalyzed by silver nanoparticles supported on polymer micelles and vesicles. *RSC Adv.* **4**, 16425–16428 (2014).
4. Lei, Y. et al., Increased Silver Activity for Direct Propylene Epoxidation via Subnanometer Size Effects, **328**, (2010).
5. Liu, S., Lu, F. & Zhu, J. J. Highly fluorescent Ag nanoclusters: Microwave-assisted green synthesis and Cr<sup>3+</sup>-sensing. *Chem. Commun.* **47**, 2661–2663 (2011).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.003

## Protonación Diastereoselectiva de Bencil-efedrina y Bencil-pseudoefedrina por efecto de confinamiento en materiales nanoporosos

**D. Nieto, J. Pérez-Pariente, E. Toran, y L. Gómez-Hortigüela\***

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, Madrid, España

\*L. Gomez-Hortigüela: [lhortiguela@icp.csic.es](mailto:lhortiguela@icp.csic.es)

### 1. Introducción

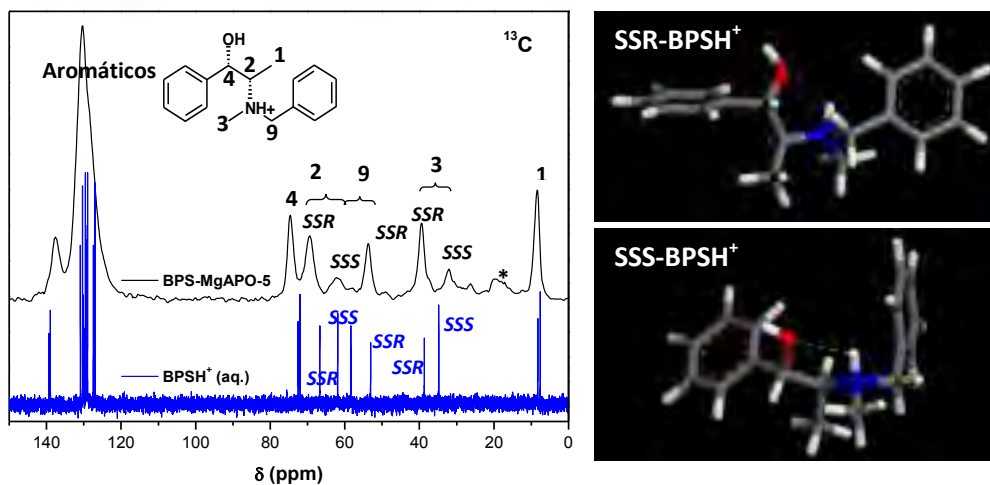
La estructura y composición química de los materiales zeolíticos determina la aplicación de estos materiales en el sector de la industria química. En este sentido, la principal estrategia para controlar las propiedades físico-químicas de los materiales zeolíticos es a través de las especies orgánicas que actúan como agentes directores de estructura (ADE), pues pueden transferir sus propiedades geométricas a la red zeolítica que cristaliza a su alrededor a través de interacciones anfitrión-huésped. Uno de los principales retos en materiales zeolíticos es la obtención de zeolitas quirales enantioméricamente puras capaces de llevar a cabo procesos enantioselectivos, de enorme interés en la industria farmacéutica. En este contexto, la principal estrategia para inducir quiralidad en zeolitas es mediante el uso de agentes directores de estructura quirales, donde la naturaleza asimétrica del catión orgánico pueda ser transferida a la topología zeolítica. Por esta razón, en este trabajo se estudia el efecto director de estructura de dos diastereoisómeros orgánicos quirales, (1R,2S)-N-Bencil-efedrina y (1S,2S)-N-Bencil-pseudoefedrina, para la síntesis de aluminofosfatos microporosos dopados con Mg (MgAPO), que pueden constituir catalizadores ácidos. Estas aminas quirales son particularmente interesantes ya que el átomo de N, al protonarse en el medio de síntesis ácido, se convierte en un nuevo centro estereogénico que puede dar lugar a efectos de dirección de estructura diastereoselectivos durante el proceso de cristalización.

### 2. Experimental

Las moléculas de (1R,2S)-Bencil-efedrina (BEP) y (1S,2S)-Bencil-pseudoefedrina (BPS) se obtuvieron a partir de (1R,2S)-Efedrina y (1S,2S)-Pseudoefedrina por alquilación con bromuro de bencilo en presencia de carbonato potásico. La síntesis de materiales MgAPO se realizó a partir de geles con composición: 2ADE:1P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0,2MgO:0,9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:50H<sub>2</sub>O, sometiéndolos a tratamientos hidrotérmicos a 140 o 180 °C durante 24 horas. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, RMN de <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H, SEM, TGA; se realizaron también cálculos DFT para comprender las observaciones experimentales.

### 3. Resultados y discusión

Debido al pH ácido de los geles de síntesis (~4-5), y a la necesidad de compensar la carga negativa introducida en la red zeolítica por la incorporación de Mg<sup>+2</sup> en sustitución de Al<sup>+3</sup>, ambas aminas (BEP y BPS) estarán protonadas al quedar ocluidas dentro de la red. La protonación de BEP y BPS genera un nuevo centro estereogénico en el Nitrógeno, pudiendo dar lugar a los isómeros (1R,2S,NR)-BEPH<sup>+</sup> (será referido como RSR) o (1R,2S,NS)-BEPH<sup>+</sup> (RSS) para la BEP y (1S,2S,NR)-BPSH<sup>+</sup> (SSR) o (1S,2S,NS)-BPSH<sup>+</sup> (SSS) para la BPS. Debido a la reversibilidad de la protonación del N, ambos isómeros (RSR y RSS para BEP y SSR y SSS para BPS) se encuentran en equilibrio en disolución acuosa. Con la ayuda simulaciones moleculares basadas en DFT, se pudo identificar las bandas de RMN correspondientes a los distintos isómeros de BPS (SSR o SSS) como se puede observar en la Figura 1, lo que nos va a permitir monitorizar la presencia de los dos isómeros. Los resultados mostraron una mayor abundancia del isómero SSS de la BPSH<sup>+</sup> en disolución acuosa (con un radio de 1,3SSS:1SSR), de acuerdo a la mayor intensidad de sus bandas de RMN de <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H.



**Figura 1.** Izquierda: RMN de  $^{13}\text{C}$  de MgAPO-5 obtenido con BPS (arriba, línea negra) y de la disolución acuosa de BPS protonada (abajo, línea azul); \* indica bandas de rotación. Derecha: conformero más estable del isómero SSR (arriba) y SSS (abajo) BPSH $^+$ .

Cuando se empleó BPS como agente director de estructura en la síntesis de aluminofosfatos microporosos, se obtuvieron materiales MgAPO-5 (estructura AFI), que se caracteriza por tener canales unidimensionales. Al analizar la incorporación de las especies de BPS dentro de los canales de AFI, pudimos observar que el isómero SSR se incorporaba preferentemente dentro de la red zeolítica, a pesar de ser menos estable en disolución acuosa. Las simulaciones moleculares nos permitieron explicar este efecto: la conformación más estable para el diastereoisómero SSS-BPSH $^+$  presenta una conformación plegada (Fig. 1-derecha-abajo) estabilizada por interacciones de enlace de Hidrógeno intramoleculares, que presenta unas dimensiones que impide que entre en los canales unidimensionales de la estructura AFI, mientras que el isómero SSR presenta una conformación alargada (Fig. 1-derecha-arriba) que permite un confinamiento adecuado dentro del canal unidimensional de la estructura AFI, lo que explica que este isómero se incorpore preferentemente en el material. En el caso de la BEP, las bandas de los dos isómeros (RSS) y (RSR) no pudieron resolverse de forma clara en RMN de  $^{13}\text{C}$ , y por tanto no se pudo obtener conclusiones claras.

#### 4. Conclusiones

El confinamiento de moléculas orgánicas quirales usadas como agentes directores de estructura en espacios nanoporosos puede revertir la estabilidad de diferentes diastereoisómeros que se pueden formar en un medio particular a través de un efecto sinérgico de las interacciones establecidas con la red zeolítica nanoporosa combinado con el espacio conformacional de la molécula orgánica, que en este caso a su vez viene determinado por las interacciones por enlace de Hidrógeno intramolecular. Esta información puede ser muy útil al considerar la transferencia de las propiedades estereoquímicas de las especies orgánicas empleadas como agentes directores de estructura a una estructura zeolítica que crece a su alrededor.

#### Referencias

1. S.K.Brand, J.E. Schmidt, M.W. Deem, F.Daeyaert, Y. Ma, O.Terasaki, M. Orazov, M.E. David, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114 (2017) 5101-5106

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.004

## Stabilizing Ni on a pyrochlore matrix for CO<sub>2</sub> reforming reactions: Ni in or Ni out of the inorganic lattice?

**E. le Saché<sup>1</sup>, L. Pastor-Pérez<sup>1,3</sup>, A. Iglesias-Juez<sup>2</sup>, E. V. Ramos-Fernandez<sup>3</sup>, T. R. Reina<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Chemical and Process Engineering Department, University of Surrey, Guildford, UK

<sup>2</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, Spain

<sup>3</sup>Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Alicante, Spain

\*Autor principal: [t.ramirezreina@surrey.ac.uk](mailto:t.ramirezreina@surrey.ac.uk)

### 1. Introduction

Dry reforming of methane, DRM ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ ,  $\Delta H^\circ_{298} = 247.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) is an efficient route to convert CO<sub>2</sub> into syngas. DRM requires high reaction temperatures to achieve maximum CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> conversions introducing deactivation due to sintering of the metallic phase and carbon deposition. Thus, there is a need to develop a thermally stable catalyst able to resist deactivation [1]. Pyrochlores are mixed oxides of formula A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. The substitution of active metals in the lattice can lead to catalytically active materials with enhanced inherent oxygen mobility thus leading to sintering resistant and carbon formation robust catalysts for reforming [1]. The present study focuses on the synthesis, characterisation and catalytic activity testing of Ni-substituted lanthanum zirconates pyrochlores for DRM. Specifically, 2, 5 and 10 wt.% of Ni are substituted on the B sites of the La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore, leading to a new generation of highly active catalysts for CO<sub>2</sub> upgrading [2].

### 2. Experimental

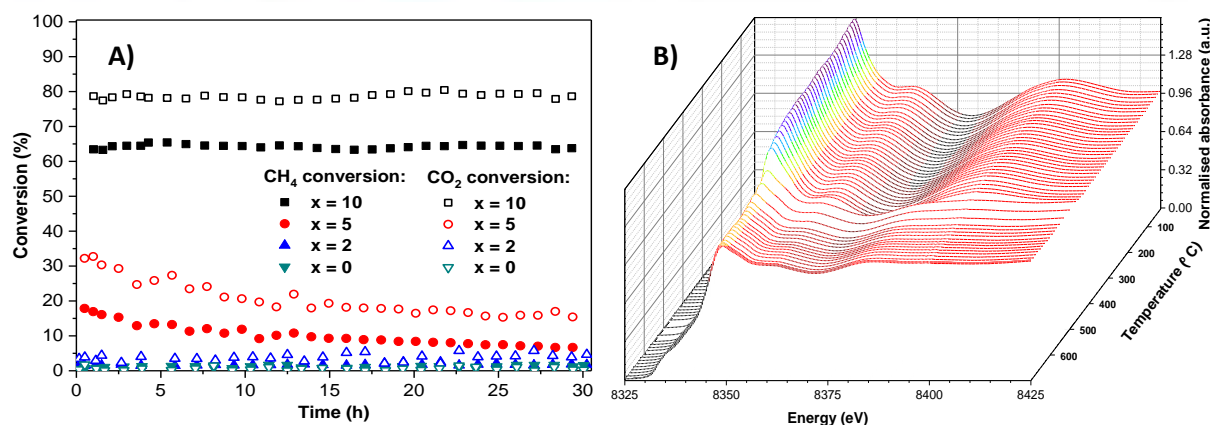
The catalysts were prepared using a modified citrate method. The necessary amount of each nitrate precursor was dissolved in deionized water and then mixed with a citric acid (CA) solution in a molar ratio of CA:metal = 0.6:1. The resulting gel was evaporated and allowed to combust. The resulting powder was calcined at 1000 °C for 8 h. For simplicity the 0; 2; 5; 10 wt.% Ni loaded catalysts will be referred as LZ, LN22, LN25 and LN210 respectively.

The catalytic behaviour of the catalysts was evaluated in a fixed bed reactor (Microactivity Reference). Prior to the activity tests, catalysts were reduced in-situ under a 50 mL·min<sup>-1</sup> flow of H<sub>2</sub> at 700 °C during 1 h. The reaction was carried out for 30 h, at atmospheric pressure in the 600-700 °C temperature range, with a reactant feed molar ratio of CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1 in He at a Weight Hourly Space Velocities of 30 L·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. The composition of the outlet of the reactor was followed by gas chromatography (Agilent Technologies) equipped with two columns (Carboxen-1000 and Porapak-Q) and two detectors (FID and TCD).

XAS (EXAFS and XANES regions) was recorded at the BL22 beamline (CLÆSS) of the ALBA synchrotron facility. An optimum weight of sample to maximize the signal/noise ratio in the ionization chambers was diluted in BN (Sigma Aldrich) and analysed in transmission mode in a multipurpose "in situ" cell for gas-solid reactions. XAS spectra were collected at different temperatures during treatments of the samples in 3.5% H<sub>2</sub>/He-N<sub>2</sub> flow (50 mL/min). A standard Ni-foil was measured and used for energy calibration. XAS spectra of the Ni K-edge were recorded from 8250 to 9400 eV, with a step of 1.1 eV across the XANES region.

### 3. Results and discussion

The catalytic behaviour of the catalysts over time at 650 °C is shown in Figure 1A. The un-doped pyrochlore LZ and the 2 wt.% doped catalyst LN22 do not show any activity in DRM. The 5 wt.% doped catalyst shows activity but rapidly deactivates. On the other hand, the 10 wt.% doped catalyst displays very good



**Figure 1. A)** Influence of Ni metal loading ( $x = 0; 2; 5; 10$  wt.% Ni) on catalytic activity and stability at  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  
**B)** Operando XANES spectra of Ni-K edge in LNZ10 under  $\text{H}_2$  against temperature.

performance both in terms of catalytic activity and stability. No deactivation is observed after 30 hours on stream. Despite the reaction and deactivation mechanism, LNZ10 has demonstrated excellent stability since it was able to maintain outstanding levels of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  conversions in continuous operation during a long-term stability test of 360 hours with less than 10% conversion loss.

The pyrochlore phase remained intact throughout the experiment proving its thermal stability. Initially, Ni is present on the surface of the catalyst, in the form of very small ( $< 5$  nm) and dispersed clusters as well as in the pyrochlore structure. Additionally, time and temperature resolved EXAFS/XANES experiments (Figure 1B) show how Ni species evolve during the reduction. The initial Ni K-edge XANES spectrum corresponds to Ni(II) as displayed in Figure 1B., proving an initial oxidised state after synthesis. The XANES spectra evolve gradually with temperature: the absorption edge shifts toward lower energies and the wide and prominent first resonance (white line at 8352 eV) decreases, which indicates a reduction of the oxidation state. However at high temperatures ( $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) Ni is not completely reduced. Hence, it seems likely that our active phase is a complex ensemble of highly dispersed Ni nanoclusters exsolved from the inorganic lattice during the reduction as previously proposed elsewhere [3] and Ni stabilised in a pyrochlore environment. The BET surface area of the pyrochlores were evaluated at  $7\text{ m}^2/\text{g}$ , which is extremely low for catalysts. Nevertheless Ni particle size was estimated at 20 nm after 30 h of reaction and 26 nm after 360 h emphasizing its resistance to sintering and the role of the pyrochlore in the dispersion and anchoring of the Ni particles. Further characterisation revealed the presence of multiwall carbon nanotubes growing from some nickel particles, away from the catalyst surface, allowing the rest of the catalyst particle to remain accessible and active.

#### 4. Conclusions

The stabilisation of Nickel within a thermally stable oxide structure is an excellent and cheap way of producing stable catalysts for DRM. The stabilised structure prevents Ni from sintering and therefore from forming large clusters that favour carbon formation. The 5 and 10 wt.% Ni-doped pyrochlore were active for DRM and whereas LNZ5 deactivated quickly, LNZ10 displayed outstanding catalytic activity and stability over a long term stability test of 360 h. Structural analysis conducted on the catalyst after 360 hours of reaction showed that the pyrochlore structure did not decompose during reaction and that Ni agglomerated slightly on the surface. Finally, time and temperature resolved EXAFS/XANES experiments revealed that some Ni particles were exsolved from the lattice to the surface during reaction.

#### References

1. D. Pakhare, J. Spivey, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 7813-7837.
2. T.R. Reina, E. le Saché, D. Watson, L. Pastor Perez, A. Sepulveda Escribano, Catalysts for the reforming of gaseous mixtures, patent application GB1704017.1 (2017)
3. O. Kwon, S. Sengodan, K. Kim, G. Kim, H.Y. Jeong, J. Shin, Y.-W. Ju, J.W. Han, G. Kim, Nature Comm. 8 (2017) 15967.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.005

## Influencia de la topología de la red zeolítica en la separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Eduardo Pérez Botella\*, Miguel Palomino Roca, Susana Valencia Valencia, Fernando Rey García

Equipo A del Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. de los Naranjos, 46022, Valencia, España

\*Autor principal: edpebo@itq.upv.es






### 1. Introducción

La separación de CO<sub>2</sub> de metano es importante en el tratamiento del gas natural, pues el CO<sub>2</sub> es un componente no deseado del mismo que reduce el poder calorífico de la muestra.<sup>1</sup> En la industria esta separación se hace mediante absorción con aminas acuosas, formando los carbamatos correspondientes. Se trata de un proceso de alto consumo energético, por la necesidad de regenerar la disolución de absorbente.<sup>2</sup> Métodos alternativos como la separación por adsorción podrían ser viables para instalaciones de pequeña escala o pozos recónditos.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que se han empleado vastamente como adsorbentes y catalizadores desde su comercialización en los años 50.<sup>3</sup> Distintas zeolitas se han propuesto como adsorbentes para esta aplicación. Zeolitas “tradicionales” con mayor contenido en aluminio (baja relación Si/Al) presentan altas selectividades CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, si bien su capacidad de trabajo es baja y la energía requerida para su regeneración, alta. Esto es así debido a la interacción entre el cuadrupolo del CO<sub>2</sub> y los cationes presentes en los poros del material. Por el contrario, zeolitas pura sílice o con bajo contenido en aluminio presentan calores de adsorción de CO<sub>2</sub> menores, y, por lo tanto, mejores capacidades de trabajo y regenerabilidades, si bien las selectividades suelen ser menores.<sup>4</sup>

Aparte de la polaridad del material (relación Si/Al), la selectividad de un material también depende de su estructura (efecto de confinamiento, tamiz molecular), ya que los diámetros cinéticos de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (3.3, 3.8 Å, respectivamente) y su topología son distintas. Explotando esto podríamos conseguir materiales pura sílice con alta selectividad y que no presentasen los problemas de las zeolitas con baja relación Si/Al. Por ello estamos realizando un estudio que incluye distintas zeolitas de composición puramente silíceas y de poro pequeño (CHA, DDR, IHW, ITW y LTA, ver Tabla 1), con el fin de estudiar qué tamaños de poro y topologías favorecen altas selectividades en esta separación.

Tabla 1. Características estructurales de los materiales estudiados.

	CHA	DDR	IHW	ITW	LTA
<b>Direccionalidad</b>	Tridireccional	Bidireccional	Bidireccional	Bidireccional	Tridireccional
<b>Apertura de poro (Å)</b>	3.8 × 3.8	3.6 × 4.4	3.5 × 4.3	2.4 × 5.4 3.9 × 4.2	4.1 × 4.1
<b>Vista del poro</b>					

## 2. Experimental

Los materiales han sido o serán preparados según métodos previamente.<sup>5-9</sup> Se ha caracterizado sus propiedades texturales mediante adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K y Ar a 87 K. Se han medido isotermas hasta 7 bares de presión de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en los distintos materiales empleando un equipo de adsorción gravimétrico IGA. Para mayor precisión a baja presión, se han medido las isotermas de CO<sub>2</sub> hasta 1 bar en equipos volumétricos ASAP2010 y Triflex. Se han calculado los calores isostéricos de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en los distintos materiales mediante el método de Clausius-Clapeyron a partir de las isotermas medidas a 3 o más temperaturas distintas. Las selectividades en condiciones de adsorción competitiva se han calculado empleando la Teoría de la Disolución Adsorbida Ideal (IAST).

## 3. Resultados y discusión

Los datos obtenidos hasta el momento permiten establecer qué materiales presentan las mejores selectividades CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Como se puede ver en la figura 1, la selectividad calculada a partir de las isotermas de los gases puros es mucho mayor (>4 en todo el intervalo de presiones) en la Si-ITQ-12 que en los otros materiales, que presentan selectividades prácticamente constantes en todo el intervalo de presiones estudiado y cercanas a 3. Esto está posiblemente relacionado con el efecto de confinamiento que se da en los canales de esta zeolita, en la cual el diámetro medio del poro es más cercano a su apertura mínima, o, dicho de otra manera, no hay cavidades ni ensanchamientos del canal que reduzcan este efecto de confinamiento.

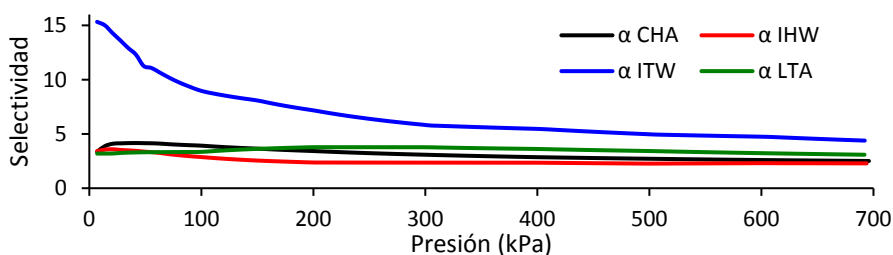


Figura 1. Selectividad de los gases puros en los cuatro materiales medidos hasta el momento.

## 4. Conclusiones

En la elección de adsorbentes para un proceso de separación de gases hay que tener en cuenta todos los parámetros que difieren entre ambos gases, para evaluar los distintos fenómenos que pueden explotarse para maximizar la selectividad. Hasta el momento, sigue habiendo pocos estudios sistemáticos de la influencia de la estructura en la separación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en zeolitas. En este caso, la zeolita Si-ITQ-12 parece que presenta una mayor selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> debido al efecto de confinamiento. Falta medir las respectivas isotermas en la Si-DDR. Se va a ampliar el estudio incluyendo zeolitas con sistemas de canales unidireccionales y otras con menores tamaños de canal que discriminen entre CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

## Referencias

- 1 M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma and C. Mirodatos, *Chem. Eng. J.*, 2009, **155**, 553–566.
- 2 T. E. Rufford, S. Smart, G. C. Y. Watson, B. F. Graham, J. Boxall, J. C. Diniz da Costa and E. F. May, *J. Pet. Sci. Eng.*, 2012, **94–95**, 123–154.
- 3 E. M. Flanigen, *Pure Appl. Chem.*, 1980, **52**, 2191–2211.
- 4 E. J. García, J. Pérez-Pellitero, G. D. Pirngruber, C. Jallut, M. Palomino, F. Rey and S. Valencia, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 9860–9874.
- 5 M.-J. Díaz-Cabañas and P. A. Barrett, *Chem. Commun.*, 1998, **29**, 1881–1882.
- 6 J. Provenzano, University of Cincinnati, 2011.
- 7 A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, J. Rius and S. Valencia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11560–11561.
- 8 P. Barrett, T. Boix and M. Puche, *Chem. Commun.*, 2003, 2114–2115.
- 9 A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater and S. Valencia, *Nature*, 2004, **431**, 287–290.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.006

### 3D Printed Floating Photocatalysts for Wastewater Treatment

María J. Martín de Vidales<sup>1\*</sup>, Antonio Nieto-Márquez<sup>1</sup>, David Morcuende<sup>1</sup>, Evangelina Atanes<sup>1</sup>, Fernando Blaya<sup>1</sup>, Enrique Soriano<sup>2</sup>, Francisco Fernández-Martínez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ingeniería Mecánica, Química y Diseño Industrial, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España

<sup>2</sup>Ingeniería Mecánica, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, España

\*Autor principal: antonio.nieto@upm.es

#### 1. Introduction

Presence of some organic pollutants on water and wastewater, as the so called “Contaminants of emerging concern (CECs)”, have gained a great concern, since their removal entails great difficulty by conventional treatments and their presence in aqueous media, even at low concentrations, is extremely hazardous to human health [1]. Advanced oxidation processes like TiO<sub>2</sub>-photocatalysis is considered an option with positive results for an efficient treatment. However, the photocatalyst must be accessible to the radiation, for the activation of the TiO<sub>2</sub>. For this reason, it is an advantage to use a floating photocatalyst (with lower density than water) mainly if the light comes from the solar radiation [2]. In addition, a floating catalyst can entail an increase in process efficiency if the pollutant is mainly located on the surface of water, like in oil or other spills. In this work, we present the preparation and use of 3D printed photocatalysts for water treatment. The 3D printing methodology enables to prepare a practically infinite variety of shapes, overcoming the limitations of conventional polymer transformation methods. Methylene Blue (MB) has been tested as model molecule in a first screening, and the work has been then directed to the elimination of a CEC, Ofloxacin (OFX).

#### 2. Experimental

Four LDPE-TiO<sub>2</sub> photocatalysts were prepared: a plate and three different meshes. The TiO<sub>2</sub> loading was set at 1% w/w. The LDPE-TiO<sub>2</sub> plate was prepared by in-situ mixture (granulated Low Density Polyethylene, Repsol, and powdered anatase, Sigma-Aldrich, > 99%) using a GUIX hot cylinder mixer (CM). The plate was evaluated as obtained, serving as activity benchmark. Then, for the preparation of the printed photocatalysts, the materials fed to the extruder were obtained from the chopping of the plate or by previous mixture of granulated LDPE with TiO<sub>2</sub> in the presence of o-xylene or a commercial anionic surfactant, used as dispersing agents. The filaments extruded were 3D printed (Prusa i3 printer, modified *ad-hoc*) to obtain the final morphology. A square mesh was selected as an appropriate morphology, given its high surface/volume ratio with a mesh size of 1 mm.

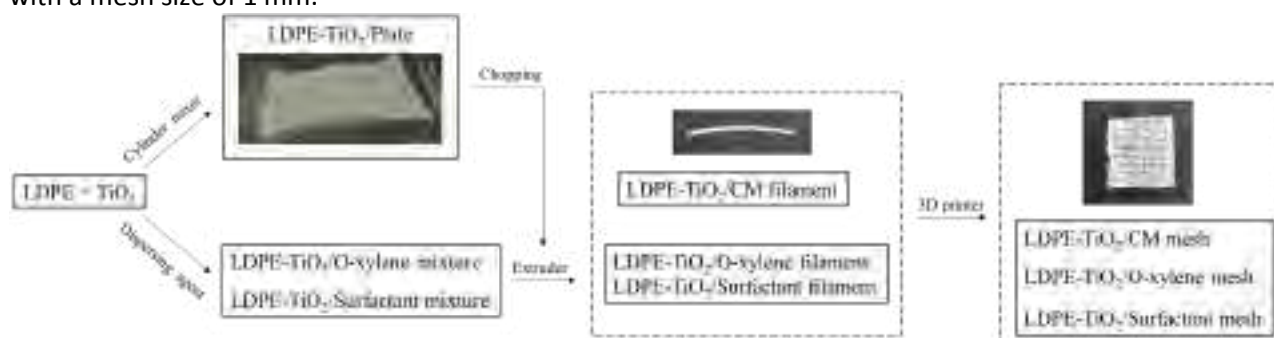
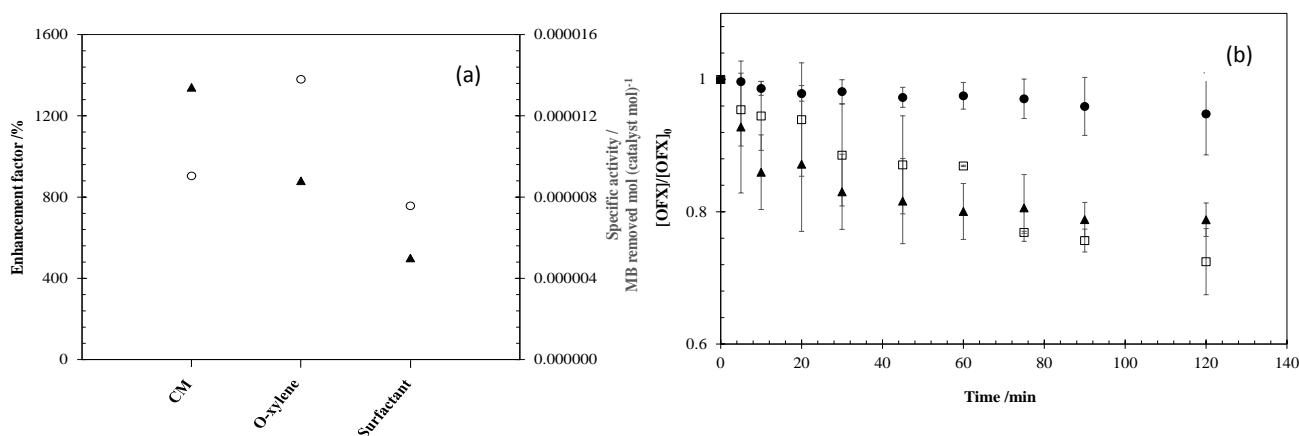


Figure 1. Preparation of photocatalysts.

Photocatalysts were characterized by SEM-EDX and FRX. Lab-scale experiments were conducted under batch-operation mode. An UV lamp with wavelength in the range 300–380 nm was used. The initial concentration of the pollutant was 1–10 mg dm<sup>-3</sup> and 1 mg dm<sup>-3</sup> for MB and OFX, respectively. All the experiments kept a constant  $g_{\text{catalyst}}/\text{dm}^3_{\text{solution}}$  ratio. The photon flow was determined by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (73.5 mM) actinometry.

### 3. Results and discussion

The activity of LDPE-TiO<sub>2</sub> plate outperformed that of bare photolysis and was on a par with the corresponding to powder TiO<sub>2</sub>. Setting the plate as a benchmark, enhancement factors obtained with meshes, in terms of maximal MB degradation are given in Figure 2(a), with values higher than 550 %. LDPE-TiO<sub>2</sub>/Surfactant, with the highest anatase loading (0.49 % w/w), developed the lowest activity improvement, suggesting a poor dispersion of anatase in the polymeric matrix. The maximal enhancement factor is attained using LDPE-TiO<sub>2</sub>/CM, with a slightly lower TiO<sub>2</sub> content (0.42 % w/w), what must be associated to a better dispersion of the active phase when it was incorporated by mixing in the cylinders. LDPE-TiO<sub>2</sub>/*o*-xylene catalyst developed a considerable improvement, despite its lower anatase loading (0.25 % w/w). The specific activity results confirm the high dispersion attained when *o*-xylene is used as dispersing agent, which can be explained on the basis that *o*-xylene allows etching the LDPE surface and TiO<sub>2</sub> is inserted into the polymer. A comparable trend was observed for OFX (Figure 2(b)). The degradation activity was stable after three runs, with differences lower than 10 %, as shown in error bars.



**Figure 2.** (a) Enhancement factor (▲) and specific activity (○) for meshes with MB. (b) Normalized OFX degradation with (▲) LDPE-TiO<sub>2</sub>/CM mesh, (□) LDPE-TiO<sub>2</sub>/*o*-xylene mesh, (●) LDPE-TiO<sub>2</sub>/Surfactant mesh.

### 4. Conclusions

Floating photocatalysts have been successfully prepared using LDPE as support and anatase-TiO<sub>2</sub> as active phase. The catalytic activity significantly increased by increasing the active surface by 3D printing. This study opens the doors to the in-situ removal of organic pollutants from water and wastewater, such as CECs, using floating photocatalysts and sunlight, a promising technology due to its low cost, easy implantation, high efficiency and environmental compatibility. 3D printing overcomes previous limitations associated to conventional polymer transformation techniques.

### References

1. M. Salimi, A. Esrafil, M. Gholami, A. Jonidi Jafari, R. Rezaei Kalantary, M. Farzadkia, M. Kermani, H.R. Sobhir, Environ. Monit. Assess. 189 (2017) 1-22.
2. A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Appl. Catal. A: Gen. 389 (2010) 1-8.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.007

## Implementación y puesta en marcha de la técnica *Inverse Steric Exclusion Chromatography* (ISEC) para determinar la morfología de materiales poliméricos utilizados como soportes catalíticos

Rodrigo Soto<sup>1</sup>, Eliana Ramírez<sup>2\*</sup>, Roger Bringué<sup>2</sup>, Montserrat Iborra<sup>2</sup>, Fidel Cunill<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical and Environmental Sciences, Synthesis and Solid State Pharmaceutical Centre (SSPC), University of Limerick, Limerick, Irlanda.

<sup>2</sup> Dpto. de Ingeniería Química y Química Analítica, Facultat de Química, Universidad de Barcelona, Barcelona, España.

\*Autor principal: [eliana.ramirez-rangel@ub.edu](mailto:eliana.ramirez-rangel@ub.edu)

### 1. Introducción

Las resinas ácidas de intercambio iónico están formadas por copolímeros de estireno y divinilbenceno, y grupos ácidos sulfónicos enlazados en los anillos bencénicos del estireno. Se utilizan como catalizadores sólidos, sustituyendo a los catalizadores ácidos homogéneos, en una gran variedad de reacciones químicas; eterificaciones de olefinas, esterificaciones, deshidrataciones de alcoholes y oligomerizaciones de olefinas<sup>1</sup>. Dependiendo del grado de entrecruzamiento, porógeno y grupo funcional, presentan diferentes estructuras y propiedades. Se distinguen dos tipos de morfologías: las resinas microporosas o geliformes y las macroreticulares<sup>1</sup> o macroporosas. Las geliformes se presentan como esferas rígidas semitransparentes y a nivel microscópico conforman una matriz polimérica colapsada de cadenas de polímero cuya estructura muestra poros accesibles a los grupos sulfónicos sólo en estado hinchado. En cambio, las resinas macroreticulares son esferas opacas formadas por un aglomerado de microesferas de fase gel con porosidad permanente en la región meso-macro (*true pores*). La característica más importante para la catálisis es la accesibilidad a los centros ácidos mediante hinchamiento con disolventes polares (parámetros de solubilidad similares) para las resinas microporosas, y mejorando la porosidad permanente para las macroreticulares.

La cromatografía inversa por exclusión de tamaño (ISEC) permite estudiar las propiedades estructurales de sólidos poliméricos, especialmente en estado hinchado, utilizándolos como fase estacionaria en una columna cromatográfica bajo condiciones que minimicen las interacciones entálpicas. Mediante un tratamiento matemático apropiado de los volúmenes de elución de una serie de solutos standard de tamaño molecular conocido se puede obtener información sobre la distribución de volumen de poros. El modelado matemático aplicado a la caracterización de resinas consiste en plantear una red porosa no uniforme con una serie de un número finito de fracciones discretas de poros de un único tamaño. La zona meso y macroporosa puede describirse mediante el modelo estándar de poros cilíndricos mientras que la zona de fase gel, se puede describir mediante el modelo tridimensional poroso de barras cilíndricas (cadenas de polímero) orientadas aleatoriamente propuesto por Ogston<sup>2</sup>. Combinando los dos modelos, la técnica proporciona información sobre zonas de diferente densidad de estos materiales (fase gel y *true pores*)<sup>3,4</sup>. El presente trabajo analiza la reproducibilidad en la implementación de la técnica y los efectos de algunos de los parámetros utilizados en la caracterización morfológica.

### 2. Experimental

Los solutos utilizados para la descripción del sistema poroso mediante ISEC fueron: óxido de deuterio, ribosa, xilosa, sacarosa, rafinosa y 10 dextranos en el rango de peso molecular 1.000-670.000 g/mol. Los experimentos se realizaron en un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia (HPLC, Agilent Infinite II series) equipado con un detector de índice de refracción y una bomba isocrática. La columna cromatográfica es en un tubo de acero inoxidable (LD:250 mm, DI:4.6 mm) empaquetado manualmente con resina (0.25 > dp > 0.1 mm) previamente hinchada en agua. Se han empleado las resinas Amberlyst-15 (A15),

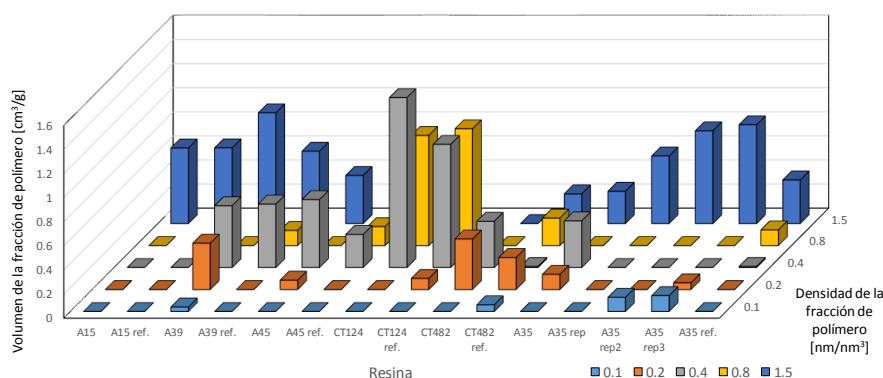
Amberlyst-35 (A35), Amberlyst-39 (A39), Amberlyst-45 (A45) y Purolite CT-124(CT124). El procedimiento experimental consiste en conectar la columna al HPLC, fijar la temperatura de la columna a 30 °C y bombear Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2N como fase móvil a 0.1 mL/min durante 12 horas. Una vez estabilizada la señal del detector, se incrementó el caudal a 0.6 mL/min y se procedió a inyectar 50 µL de cada una de las disoluciones con solutos ISEC tres veces. A partir de las respuestas cromatográficas, se calcularon los volúmenes de elución experimentales necesarios para el modelado usando un programa creado en MATLAB. Los experimentos con A35 se replicaron para obtener la reproducibilidad entre análisis de la técnica.

### 3. Resultados y discusión

La reproducibilidad entre volúmenes de elución del mismo soluto fue mayor del 99% en todos los casos. Los principales resultados del modelado de la zona macro-mesoporosa y el parámetro distintivo de ISEC *true volumen of swollen polymer* ( $V_{sp}$ =volumen de espacio libre + volumen de esqueleto) de las resinas estudiadas se comparan en la Tabla 1 junto con datos contrastados<sup>3,4</sup> (ref.) y las réplicas realizadas (rep). Los resultados correspondientes al modelado de las diferentes fracciones de la fase gel se muestran en la Figura 1. Estos resultados permitirán conocer el comportamiento catalítico de las resinas en estado hinchado al permitir encontrar correlaciones entre estructura, accesibilidad y actividad catalítica. Resinas con bajos valores de  $V_{sp}$  y densidades de fracción polimérica elevada (0.8 a 1.5 nm/nm<sup>3</sup>) presentan estructuras compactas y poco penetrables para grandes moléculas que resultan en accesibilidad y actividad catalítica reducidas. La reproducibilidad promedio entre análisis (A-35) fue de un 86%. Los resultados son comparables para las resinas A15, A35 y CT124 mientras que reflejan una divergencia significativa en A-39, A-45 y CT-482.

**Tabla 1.** Comparación de volúmenes de poro ( $V_g$ ), área superficial ( $S_g$ ) y diámetro de poro ( $d_p$ ) del modelado macro-mesoporoso, y volumen real de polímero hinchado ( $V_{sp}$ ) para varias resinas.

	A15	A15 ref.	A39	A39 ref.	A45	A45 ref.	CT124	CT124 ref.	CT482	CT482 ref.	A35	A35 rep.	A35 rep2	A35 rep3	A35 ref.
$V_g$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.61	0.63	0.29	0.54	0.24	0.52	0	0	0.39	0.81	0.50	0.58	0.45	0.44	0.63
$S_g$ (m <sup>2</sup> /g)	161.6	156.9	123.3	242.7	101.0	220.2	0	0	136.2	187.1	107.2	176.1	119.0	123.8	203.7
$V_{sp}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.89	0.77	1.59	1.22	1.23	0.97	2.13	1.90	1.12	0.74	0.81	0.71	0.82	0.79	0.61



**Figura 1.** Comparación de volúmenes de la fase gel obtenidos experimentalmente para varias resinas.

### 4. Conclusiones

La técnica ISEC se ha implementado y permite obtener resultados experimentales con fiabilidad, dada la elevada complejidad del sistema. Sin embargo, requiere mejorar la reproducibilidad entre análisis. El punto crítico a optimizar es el empaquetamiento de la columna. Es necesario realizar más réplicas de los análisis de cada resina para establecer una comparación más significativa de los resultados obtenidos con los utilizados como referencia.

### Referencias

1. R. Soto, C. Fité, E. Ramírez, M. Iborra, J. Tejero. React. Chem. Eng. 3 (2018) 195–205.
2. Ogston AG. Trans Faraday Soc. 54 (1958) 1754–1757.
3. Jerabek K. Anal Chem. 57; 8 (1985) 1595–1597.
4. Jerabek K. Anal Chem. 57; 8 (1985) 1598–1602.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.008

## Intensificación de procesos en reactores monolíticos para la síntesis de Fischer-Tropsch: Consideraciones de la carga volumétrica

María Ibáñez<sup>1</sup>, Oihane Sanz<sup>1\*</sup>, Mario Montes<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dpto. Química Aplicada/Facultad de Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), San Sebastián, España

\*[maria.ibanez@ehu.es](mailto:maria.ibanez@ehu.es)

### 1. Introducción

La síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) es una reacción altamente exotérmica, lo que origina limitaciones en la transferencia de calor que dificultan su intensificación. La eliminación eficiente del calor es vital, porque la distribución de productos que se obtiene depende en gran medida de la temperatura de reacción. En este punto la intensificación con reactores monolíticos altamente conductores juega un papel muy importante [1,2]. Estas estructuras aportan la transmisión de calor radial por conducción que es prácticamente despreciable en los lechos fijos. Por otro lado, hay que tener en cuenta que los catalizadores de cobalto convencionales para la SFT de baja temperatura presentan una baja actividad específica (TOF). Esto obliga a maximizar la carga catalítica en los reactores monolíticos para aumentar así la productividad volumétrica.

La carga volumétrica de catalizador puede ser insuficiente en monolitos tipo "honeycomb", ya que en la SFT es necesario una delgada capa de catalizador para evitar las limitaciones difusionales de los reactivos y productos. Sin embargo, se ha observado que se pueden preparar monolitos metálicos con placas corrugadas con una elevada densidad de celda y gran superficie geométrica, lo que permite lograr cargas volumétricas elevadas con espesores delgados [1]. Para poder aumentar aún más la cantidad de catalizador que se deposita en los reactores estructurados, recientemente se han propuesto los reactores "empaquetados estructurados" [3]. En estos reactores, el catalizador se carga en forma de partículas de catalizador empaquetadas en los canales del sustrato estructurado.

En este trabajo se estudian varios reactores monolíticos de aluminio corrugado caracterizándolos y comparando la carga volumétrica del catalizador y la productividad volumétrica de hidrocarburos. Se han estudiado tanto los monolitos recubiertos como empaquetados en la SFT.

### 2. Experimental

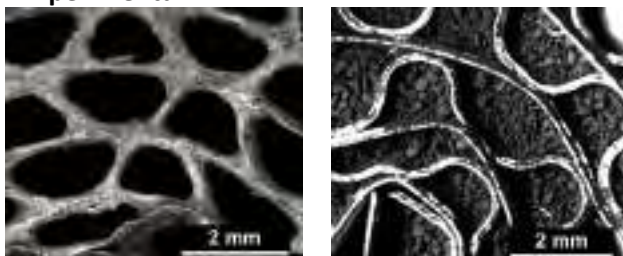


Figura 1. Monolitos recubierto (izq.) y empaquetado (dcha.)

Se prepararon monolitos cilíndricos alternando láminas metálicas lisas y corrugadas de aluminio, con un diámetro de 16 mm y una longitud de 30 mm. Se fabricaron con diferentes densidades de celda: tipo R1, con 2200 cpsi (celdas por pulgada cuadrada) y tipo R4, con 275 cpsi.

Los reactores estructurados se prepararon con el catalizador 20%CoO,5%Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El catalizador se sintetizó por el método del "todo en uno". Para ello se preparó una suspensión acuosa conteniendo todo lo necesario (soporte, sales precursoras de los metales activos, promotores y aditivos) para que dicha suspensión pudiera ser utilizada tanto para la preparación del catalizador en polvo tras su secado y calcinación para preparar los monolitos empaquetados (Figura 1 derecha), como para el recubrimiento de monolitos (Figura 1 izquierda). Finalmente, los catalizadores monolíticos se probaron en un reactor tubular

de 17 mm de diámetro dentro de un sistema de reacción automatizado modelo Microactivity Reference de la empresa PID Eng&Tech. Las condiciones utilizadas fueron 220 °C, 20 bar y una velocidad espacial de 3 LN/g<sub>cat</sub>·h de una mezcla con relación H<sub>2</sub>/CO = 2.

### 3. Resultados y discusión

Los monolitos corrugados recubiertos con alta densidad de celda (R1) permitieron altas cargas de catalizador (0,33 g/cm<sup>3</sup>) con espesores alrededor de 50 μm, gracias a la elevada superficie geométrica que presentan (88 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>). Sin embargo, se ha observado que la carga de catalizador se puede llegar a ser el doble (0,67 g/cm<sup>3</sup>) cuando el monolito R4 (fracción hueca 0,94) se rellena con partículas de catalizador alrededor de 400 μm, y la carga puede ser aún mayor con partículas menores a 100 μm (R4\_e\_0,85 g/cm<sup>3</sup>).

Al comparar la actividad con la misma velocidad espacial se observó una menor conversión de CO y una mayor selectividad a CH<sub>4</sub> de los monolitos empaquetados (Figura 2). Por lo tanto, no se observa ninguna mejora en la productividad

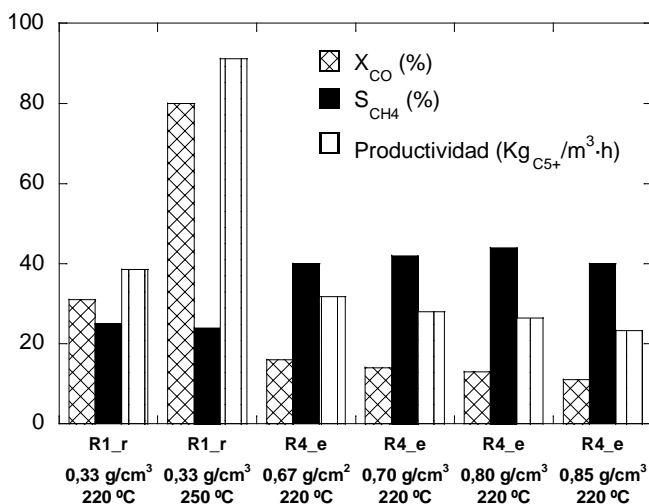


Figura 2. Actividad y productividad de los reactores monolíticos

volumétrica de hidrocarburos aumentando la carga volumétrica del catalizador. Este resultado podría estar relacionado con la forma diferente del lecho/reactor que influye en la forma de eliminar los líquidos y las ceras que se forman durante la SFT. La fase líquida puede quedar atrapada por capilaridad en los huecos entre las partículas de catalizador del monolito empaquetado, lo que aumentaría las limitaciones de difusión de CO. Esta hipótesis se ve confirmada por la mayor cantidad de ceras retenidas por el lecho medida al final del experimento. Además, cuanto mayor es el tamaño de partícula con el que se rellenan estos monolitos (menor carga volumétrica), mayor es el hueco interpartícula mejorando la eliminación de los productos. En los monolitos recubiertos, sin embargo, los canales de sección abierta facilitan la eliminación de líquidos y ceras. Además, teniendo en cuenta los resultados prometedores obtenidos para el reactor monolítico recubierto, se ha explorado su capacidad de control térmico aumentando la temperatura de 220 a 250 °C. Los resultados presentados en la Figura 2 muestran que la conversión aumentó del 34 al 77%, sin que la selectividad del metano sufra por este aumento de temperatura. Debido al excelente comportamiento térmico de los monolitos de aluminio han permitido incrementar la productividad de manera significativa (Figura 2).

### 4. Conclusiones

La intensificación de la SFT exige maximizar la carga volumétrica. El uso de catalizadores estructurados empaquetados permite aumentar la carga de catalizador en los reactores monolíticos, comparando con los recubiertos. Sin embargo, cuando se rellenan los canales de catalizador entra en juego la manera que se eliminan los productos líquidos y ceras que se forman, siendo más eficaz en los reactores monolíticos recubiertos. Esto hace que los reactivos tengan menos limitaciones difusionales, aumentando así la productividad volumétrica.

### Referencias

1. D. Merino, O. Sanz, M. Montes, Chem. Eng. J. 327 (2017) 1033-1042.
2. G. Groppi, E. Tronconi, Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 2161-2171.
3. B. Kaskes, D. Vervloet, F. Kapteijn, J.R. van Ommen, Chem. Eng. J. 283 (2016) 1465-1483

**Agradecimientos:** Los autores agradecen el apoyo financiero del Gobierno Vasco (IT1069-16) y al MINECO/FEDER (ENE2015-66975-C3-3-R y CTQ2015-73901-JIN).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.009

## Efecto del método de síntesis de las perovskitas $\text{BaMnO}_3$ y $\text{BaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ en la actividad para la oxidación catalizada de carbonilla diésel asistida por $\text{NO}_2$

Verónica Torregrosa-Rivero\*, Vicente Albaladejo-Fuentes, M<sup>a</sup> Salvadora Sánchez-Adsuar, M<sup>a</sup> José Illán-Gómez

Materiales Carbonosos y Medio Ambiente, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España  
\*vero.torregrosa@ua

### 1. Introducción

Las perovskitas ( $\text{ABO}_3$ ), por la versatilidad en la modulación de sus propiedades<sup>1</sup>, han sido propuestas para sustituir a los metales nobles en la tecnología destinada al control de las emisiones  $\text{NO}_x$  y carbonilla procedentes de motores diésel. En trabajos anteriores se ha observado que la sustitución parcial del catión B (Mn o Ti) por Cu mejora el comportamiento catalítico para la oxidación de carbonilla diésel asistida por  $\text{NO}_2$ <sup>2,3</sup>. El objetivo del presente trabajo es optimizar las propiedades de las perovskitas  $\text{BaMnO}_3$  (BM) y  $\text{BaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$  (BMC3) utilizando el método hidrotérmal como alternativo al sol-gel<sup>3</sup>.

### 2. Experimental

Para la síntesis de  $\text{BaMnO}_3$  (BM-H) y  $\text{BaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$  (BMC3-H) se disolvieron en agua destilada (10 mL) las cantidades estequiométricas de los precursores ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Tras 15 min de agitación se saturó la disolución con KOH y la mezcla resultante se traspasó a un autoclave de 50 mL que se mantuvo a 90°C durante 72 h. Posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y lavó el sólido (con una disolución diluida de  $\text{HNO}_3$  (2%, v/v)), se secó a 90°C (12 h) y, finalmente, se calcinó a 600°C durante 6 h.

Las muestras sintetizadas se caracterizaron mediante DRX, FRX, adsorción de  $\text{N}_2$  a -196°C, XPS, DTP- $\text{O}_2$  y RTP- $\text{H}_2$ . Para determinar la actividad catalítica, para la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  y de carbonilla diésel, se realizaron experimentos de reacción a temperatura programada (RTP, 10°C/min y hasta 800°C) en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo y utilizando un flujo de gases de 500 ppm de NO y 5%  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$  (500 ml/min). Para los ensayos de oxidación de NO, se emplearon 80 mg de catalizador mezclados mediante espátula (contacto débil), con 320 mg de SiC, y para los de oxidación de carbonilla diésel, se utilizaron 20 mg de carbonilla (Printex U) y 300 mg de SiC.

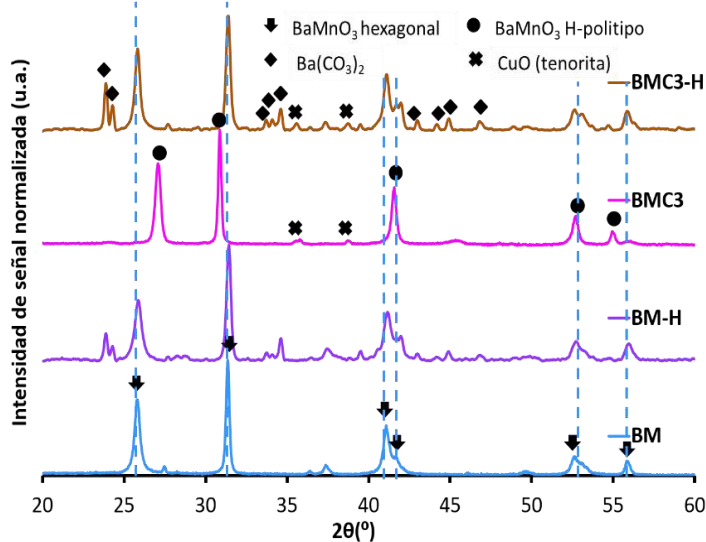


Figura 1. Difractogramas de DRX

### 3. Resultados y discusión

Los difractogramas de Rayos X (Figura 1) muestran que BM-H y BMC3-H presentan estructura tipo perovskita  $\text{BaMnO}_3$  hexagonal como fase mayoritaria y carbonato de bario y óxido de cobre (tenorita), como fases segregadas minoritarias. El difractograma de BMC3-H no presenta las modificaciones observadas en BMC3<sup>3</sup> (sintetizada con el método sol-gel) indicativas de que el cobre se ha insertado en la estructura ni, tampoco, la formación de óxido de cobre cristalino (los picos de difracción del CuO presentan una intensidad baja).

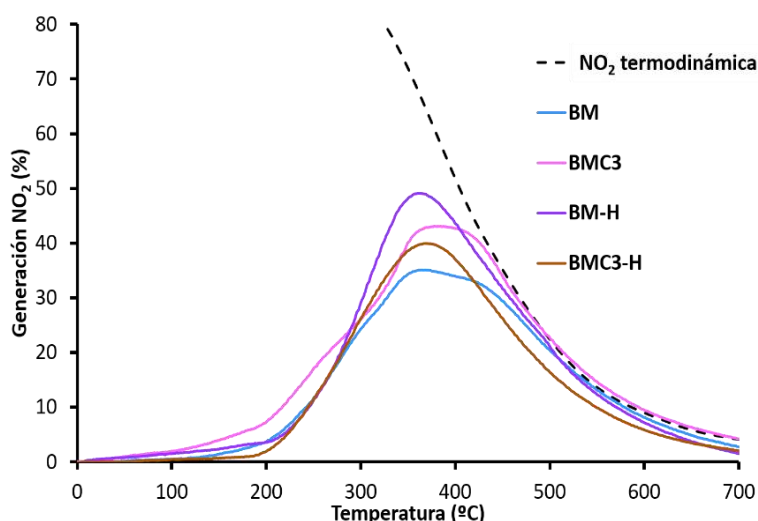
Los resultados de FRX corroboran que el cobre utilizado en la síntesis está presente en las muestras

De los resultados de XPS se obtienen las relaciones presentadas en la Tabla 1 en la que, entre paréntesis, se muestra el valor nominal para la composición estequiométrica. La relación Cu/(Ba+Mn+Cu) indica que tanto en BMC3-H como en BMC3, el cobre está parcialmente insertado en la estructura, ya que el valor es inferior al nominal<sup>3</sup>. La relación Mn(IV)/Mn(III) revela que el estado de oxidación mayoritario en superficie es Mn (III) para todos los catalizadores. Finalmente, la relación  $O_{red}/(Ba+Mn+Cu)$  informa sobre la presencia de vacantes de oxígeno en superficie<sup>2-4</sup>. BM presenta un valor experimental igual al nominal y, por tanto, las vacantes de oxígeno (requeridas para compensar la pérdida de electroneutralidad de la red debida a la presencia de Mn(III)) deben de estar en el interior de la red. En cambio, BM-H, BMC3 y BMC3-H presentan vacantes de oxígeno localizadas en superficie, ya que el valor experimental es inferior al nominal.

**Tabla 1.** Relaciones atómicas obtenidas de los resultados de XPS

Muestra	Cu/(Mn+Ba+Cu)	$O_{red}/(Mn+Ba+Cu)$	Mn(IV)/Mn(III)
BM	-	1,5 (1,5)	0,7
BM-H	-	1,1 (1,5)	0,6
BMC3	0,11 (0,15)	1,2 (1,5)	0,6
BMC3-H	0,06 (0,15)	1,2 (1,5)	0,7

Finalmente, la relación  $O_{red}/(Ba+Mn+Cu)$  informa sobre la presencia de vacantes de oxígeno en superficie<sup>2-4</sup>. BM presenta un valor experimental igual al nominal y, por tanto, las vacantes de oxígeno (requeridas para compensar la pérdida de electroneutralidad de la red debida a la presencia de Mn(III)) deben de estar en el interior de la red. En cambio, BM-H, BMC3 y BMC3-H presentan vacantes de oxígeno localizadas en superficie, ya que el valor experimental es inferior al nominal.



**Figura 2.** Perfiles de generación de  $NO_2$

Los ensayos de oxidación catalizada de NO a  $NO_2$  (Figura 2) indican que la perovskita BM-H, obtenida por el método hidrotermal, presenta una mayor actividad catalítica que la obtenida por el método sol-gel (BM) lo que debe estar relacionado con la mayor proporción de vacantes de oxígeno en superficie. En cambio, BMC3-H presenta una capacidad para generar  $NO_2$  ligeramente inferior que su homóloga (BMC3), lo que parece ser consecuencia de la menor proporción de cobre en superficie (Tabla 1). Los ensayos de oxidación catalizada de carbonilla asistida por  $NO_2$  indican que BM-H y BMC3-H son más activas que BM y BMC3

#### 4. Conclusiones

De los resultados obtenidos se puede concluir que: i) con los dos métodos de síntesis, se consigue incorporar la cantidad de cobre requerida por la estequiometría que, sin embargo, se distribuye de manera diferente en la estructura; ii) el método de síntesis no afecta a la proporción Mn(IV)/Mn(III), pero sí a la distribución de las vacantes de oxígeno iii) el catalizador BM-H, obtenido por síntesis hidrotermal, presenta un comportamiento catalítico mejorado ya que presenta un mayor número de vacantes en superficie que su homólogo BM (obtenido por el método sol-gel) y iv) el uso del método hidrotermal en presencia de cobre (BMC3 y BMC3-H) no consigue aumentar la actividad para la oxidación de NO a  $NO_2$ .

**Agradecimientos** Los autores agradecen la financiación económica al MINECO, a la Generalitat Valenciana y a la UE (CTQ2015-64801-R, PROMETEOII/2014/10 y Fondos FEDER). Verónica Torregrosa-Rivero agradece a la Generalitat Valenciana por su ayuda predoctoral (ACIF/2017/221).

#### Referencias

1. M. Bonne, D. Sellam, J.P. Dacquin, A.F. Lee, K. Wilson, L. Olivi, S. Royer, D. Duprez, Chem. Commun. 47 (2011) 1509–1511
2. V. Albaladejo-Fuentes, F. López-Suárez, M. S. Sánchez-Adsuar, and M. J. Illán-Gómez, Appl. Catal. A Gen. 488 (2014) 189–199
3. V. Torregrosa-Rivero, V. Albaladejo-Fuentes, M.S. Sánchez-Adsuar, M.J. Illán-Gómez, RSC Adv. 56 (2017) 35228-35238
4. W.Y. Hernández, D. López-González, S. Ntais, C. Zhao, A. Boréave, P. Vernoux, Appl. Catal. B 226 (2018), 202-212



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.010

---

## Estudio de la bifuncionalidad de los catalizadores de Pt/SBA-15 para la reacción de HDO de dibenzofurano: ¿adición de Mo o uso de un soporte ácido?

Daniel Ballesteros Plata, Antonia Infantes Molina\*, Enrique Rodríguez Castellón

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Málaga, España.

\**daniel.ballesteros@uma.es*

### 1. Introducción

El intensivo desarrollo industrial al que está sometida la tierra requiere nuevas formas de energía que tengan un impacto medioambiental mínimo. El reemplazo del petróleo por bio-aceite, obtenido a partir de biomasa lignocelulósica, para la producción de combustibles en el sector transporte, es una de las mejores alternativas disponibles hoy en día. A través de procesos de pirólisis rápida la biomasa lignocelulósica se transforma en bio-aceite. Sin embargo, éste tiene un elevado contenido en agua y oxígeno, que le confieren propiedades perjudiciales para su uso directo en motores de combustión, por lo que es necesario refinarlo<sup>1</sup>. La hidrodeshidrogenación (HDO) es uno de los procesos para mejorar la calidad del mismo, llevándose a cabo bajo condiciones de alta presión de hidrógeno, temperaturas moderadas y en presencia de un catalizador. En el proceso de HDO, los átomos de oxígeno presentes en el bio-aceite se eliminan principalmente en forma de agua, dando lugar a compuestos sin oxígeno, que son portadores de energía más eficientes. En este contexto, el diseño del catalizador es muy importante para obtener un alto grado de desoxigenación, y para ello se requiere el uso de catalizadores bifuncionales<sup>2</sup> capaces de activar el hidrógeno y el compuesto oxigenado en sus centros electrofílicos. Es por ello que en este trabajo se aborda la preparación de catalizadores bifuncionales basados en platino, estudiando la bifuncionalidad desde una doble vertiente, adición de Mo o uso de un soporte ácido.

### 2. Experimental

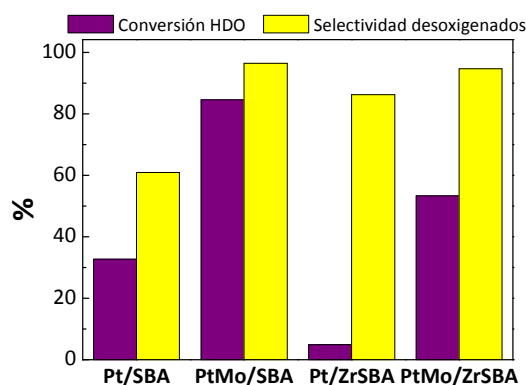
Se ha sintetizado una familia de catalizadores bimetalicos basados en Pt y Mo, soportados en sílice SBA-15 con y sin Zr (SBA-15 y ZrSBA-15), conteniendo un 2% en peso de carga metálica y una relación Pt/Mo=1. Para evaluar la sinergia entre ambas fases, también se sintetizaron las muestras monometálicas, con un 1% en peso de metal (Pt o Mo). Los catalizadores se evaluaron en la reacción de HDO de dibenzofurano (DBF), a 30 bar de hidrógeno y 275 °C. Las muestras se caracterizaron mediante diversas técnicas experimentales para comprender sus propiedades estructurales, texturales, ácidas y relacionarlas con la actividad mostrada por los mismos.

### 3. Resultados y discusión

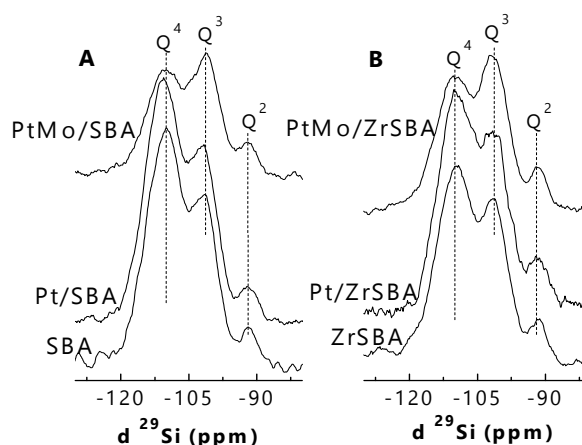
Los resultados de actividad de los catalizadores pusieron de manifiesto cómo la incorporación de Mo a los catalizadores Pt/SBA y Pt/ZrSBA supuso un aumento notable tanto de la conversión de HDO como de la selectividad hacia productos desoxigenados respecto a los catalizadores monometálicos de Pt (Figura 1), pese a la baja carga metálica de Mo empleada. El efecto de la adición de Mo fue mucho más importante que la presencia de sitios ácidos en el soporte, tanto en términos de conversión como de selectividad. No obstante, en ambos casos mejoraron las propiedades de hidrogenólisis del catalizador resultante.

Por otro lado, la incorporación de las fases metálicas en los soportes no modificó la estructura hexagonal de la SBA, así como tampoco lo hizo la adición de Zr, de forma que las partículas metálicas se alojaron

preferencialmente en el interior de la estructura mesoporosa de los soportes. Así, los metales se localizaron preferentemente sobre los sitios ácidos de los soportes, creando además nuevos sitios ácidos de Brønsted observados mediante el análisis llevado a cabo por RMN en estado sólido (Figura 2). La acidez de las muestras de SBA fue principalmente de naturaleza débil, y la incorporación de Mo y la presencia de Zr en el soporte incrementaron la presencia de sitios ácidos de fortaleza media, siendo el incremento de acidez más significativo al añadir Zr al sistema y que repercutió en una menor conversión de HDO, probablemente asociada a la desactivación de los catalizadores por coque. Asimismo, el análisis superficial mediante XPS indicó que el Mo estaba presente en forma de  $\text{Mo}^{6+}$  asociado a especies de  $\text{MoO}_3$ . También mediante XPS se vio que en todos los catalizadores la mayor parte del platino estaba como  $\text{Pt}^0$ , estando la fase  $\text{PtO}$  en menor proporción. El catalizador (PtMo/SBA) fue el que tuvo la mayor proporción de Pt reducido en concordancia con los resultados de TPR- $\text{H}_2$ . Las relaciones atómicas de superficie mostraron que en la muestra PtMo/ZrSBA el Mo parece estar interaccionando con los sitios ácidos de Zr en el soporte, de forma que el Pt se localiza preferentemente sobre las partículas de Mo. En cambio, en el catalizador PtMo/SBA, el Pt no llegó a cubrir toda la superficie expuesta de Mo y por lo tanto, en este catalizador tanto el Pt como el Mo están accesibles a los reactivos y podría justificar la mayor actividad del mismo.



**Figura 1.** Conversión de HDO y selectividad hacia productos desoxigenados tras seis horas de reacción. Condiciones de reacción:  $P = 30$  bar de  $\text{H}_2$  y  $T = 275$  °C.



**Figura 2.** Espectros  $^{29}\text{Si}$  de RMN en estado sólido: A) muestras basadas en SBA; B) muestras basadas en ZrSBA.

#### 4. Conclusiones

Los resultados de actividad presentados por esta familia de catalizadores indicaron que tanto el Mo como los sitios ácidos en el soporte mejoraron la capacidad de hidrogenólisis de los catalizadores. La adición de Mo fue más relevante que el uso de un soporte ácido, a pesar de que en ambos casos se mejoró la acidez (principalmente acidez de Brønsted), sin embargo la presencia de Mo mejoró, además, la reducibilidad del Pt. El catalizador PtMo/SBA es el que presenta los mejores resultados debido a su moderada acidez, alta reducibilidad y elevada exposición superficial de los metales.

#### Referencias

1. E. A. Roldugina, E. R. Naranov, A. L. Maximov and E. A. Karakhanov, *Applied Catalysis A: General*, 2018, **553**, 24-35.
2. Q. Bu, H. Lei, A. H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang and R. Ruan, *Bioresource technology*, 2012, **124**, 470-477.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.011

## Efecto del método de preparación del catalizador $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ en la eliminación conjunta de dioxinas y $\text{NO}_x$ en gases residuales de incineradora

J.A. Martín-Martín\*, J. Sánchez-Robles, M.P. González-Marcos, A. Aranzabal, J.R. González-Velasco

Departamento de Ingeniería Química, Fac. Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, España

\*Autor principal: [juanalberto.martin@ehu.eus](mailto:juanalberto.martin@ehu.eus)

### 1. Introducción

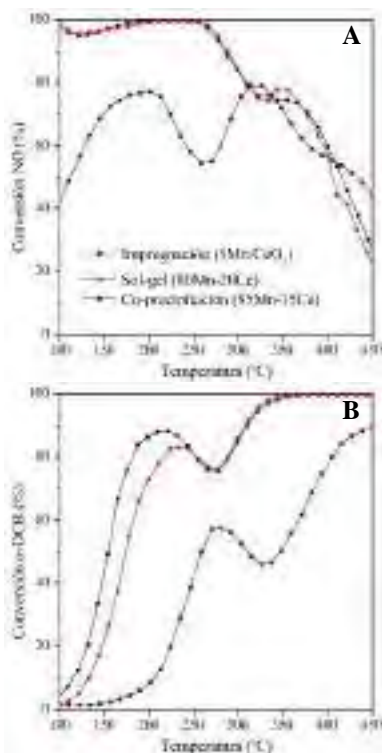
El proceso dDiNOx se basa en la eliminación simultánea de  $\text{NO}_x$  y dioxinas en los gases de salida de plantas incineradoras de residuos sólidos urbanos. Trabajos previos [1] han demostrado que el catalizador comercial ( $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ ) utilizado para la SCR de  $\text{NO}_x$  es apropiado para la oxidación de o-diclorobenceno (o-DCB, compuesto modelo de dioxinas) y consecuentemente para el proceso dDiNOx. Sin embargo, este catalizador presenta algunos inconvenientes, como el estrecho rango de temperatura en el que se producen altas conversiones de ambos compuestos. Debido a esto, la formulación  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  se propone como alternativa, por el estado multivalente del Mn y la alta movilidad de oxígeno característica del Ce [2]. En consecuencia, el objetivo de este trabajo es estudiar la influencia del método de preparación (co-precipitación, sol-gel e impregnación) y composición de dicha formulación en el proceso dDiNOx.

### 2. Experimental

Los catalizadores máscicos se sintetizaron por co-precipitación y sol-gel con relaciones  $\text{Mn}/(\text{Ce}+\text{Mn})$  entre 0 y 1. En co-precipitación se prepararon disoluciones con las cantidades adecuadas de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , que se mezclaron y co-precipitaron por adición de  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$  1 M a un pH de 9. El sólido formado se dejó madurar durante 2 h y después se filtró con agua destilada. En sol-gel, el gel se generó por evaporación progresiva del disolvente de la disolución en la que se encontraban los precursores y ácido cítrico, usado como agente quelante. Los catalizadores soportados, con Mn entre 0 y 8 %, se sintetizaron por impregnación húmeda. Como soporte se utilizó  $\text{CeO}_2$  (calcinado a 550 °C durante 3 h), que se impregnó con una disolución precursora de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cuyo disolvente se evaporó a 35 °C y  $4 \cdot 10^{-3}$  bar bajo continua rotación durante 3 h. Todos los catalizadores sintetizados se secaron en estufa a 120 °C y calcinaron a 500 °C durante 3 h con una rampa de 1 °C/min. Para realizar los test de actividad catalítica, se usó una corriente gaseosa compuesta por NO (300 ppm),  $\text{NH}_3$  (300 ppm),  $\text{O}_2$  (10 %), o-DCB (100 ppm) y Ar como balance, la cual se introdujo en un reactor de lecho fijo (13,6 mm diámetro interno) con 1,5 g de catalizador con tamaño de partícula entre 0,3-0,5 mm y mezclado con cuarzo con el fin de obtener un volumen de lecho de 3  $\text{cm}^3$ . La reacción se llevó a cabo a 1,8 bar alimentando, un caudal constante de 2  $\text{L}_N/\text{min}$  e incrementando la temperatura desde 100 a 500 °C con una rampa de calentamiento de 1,5 °C/min.

### 3. Resultados y discusión

Los ensayos de actividad catalítica muestran una clara influencia de la composición del catalizador y del método de preparación sobre la conversión de NO y o-DCB. En los catalizadores máscicos, el aumento de la carga de Mn produce un aumento de la conversión de NO, llegando a ser total para relaciones de Mn superiores al 0,8 entre 100 y 250 °C. Temperaturas superiores producen un descenso brusco de la conversión debido a reacciones paralelas entre las que destaca la oxidación de  $\text{NH}_3$ . En la oxidación de o-DCB, el aumento del contenido de Mn permite obtener conversiones más altas a menores temperaturas, alcanzándose conversiones superiores al 80 % por encima de 200 °C y totales por encima 350 °C. En cuanto a la selectividad,



**Figura 1.** Actividad catalítica de los catalizadores óptimos en: reducción de NO (A) y oxidación de o-DCB (B).

se ha encontrado que el  $N_2O$  es el principal subproducto de la reacción SCR, aunque a alta temperatura también aparece  $NO_2$ , mientras que en la reacción de oxidación el principal subproducto es el CO. Hay que destacar que la selectividad hacia estos subproductos se ve favorecida con la carga de Mn. Por otro lado, los catalizadores soportados mostraron menores conversiones que los catalizadores másicos (Fig. 1). No se observó variación de la conversión de NO y o-DCB con la carga de Mn, aunque se estableció que bajos contenidos de Mn mejoran la selectividad de la reacción SCR, disminuyendo la formación de  $N_2O$  a baja temperatura.

Adicionalmente, los catalizadores se caracterizaron con el objetivo de asociar su comportamiento catalítico con sus propiedades físicas y químicas. A partir de XRD se ha determinado que el aumento de la carga de Mn disminuye el valor del parámetro de red en los catalizadores másicos, lo que sugiere que el Mn se incorpora a la estructura de tipo fluorita formando el óxido mixto, hecho que no ha sido observado en los catalizadores soportados. Por otro lado, altas cargas de Mn promueven la segregación de cristales de  $MnO_x$  en los catalizadores sintetizados por co-precipitación e impregnación, mientras que en los sintetizados por sol-gel favorecen la pérdida total de cristalinidad, generando un sólido amorfo. La formación de la disolución sólida en los catalizadores másicos se ha confirmado por Raman, a través del desplazamiento de la banda  $F_{2g}$  hacia menores longitudes de onda. Además, la aparición de la banda Raman situada a  $597\text{ cm}^{-1}$  denota un aumento de las vacantes de oxígeno

con el aumento de la carga de Mn. Esto concuerda con el menor tamaño de cristal de la fase cristalina fluorita y el incremento del área BET y el volumen de poros, causados por los defectos estructurales generados por la incorporación del Mn. Los resultados de  $H_2$ -TPR desvelan una mejora de las propiedades redox con respecto a los óxidos puros, debido a la alta movilidad del oxígeno generada por la interacción entre el Mn y Ce en todos los catalizadores. Además, el consumo de hidrógeno de los catalizadores másicos pone de manifiesto la coexistencia de especies de Mn con alto estado de oxidación ( $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ ), hecho que se hace más notorio en los catalizadores sintetizados por co-precipitación debido al desdoblamiento del primer pico asociado a la reducción de las especies de Mn en alto estado de oxidación. Respecto a la acidez, los resultados de  $NH_3$ -TPD muestran que ésta aumenta con el contenido de Mn, principalmente en los catalizadores preparados por co-precipitación e impregnación.

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores másicos sintetizados por co-precipitación con altas cargas de Mn son los que mejores resultados han mostrado en los test de actividad catalítica, permitiendo alcanzar conversiones superiores al 80 % de ambos compuestos a temperaturas entre 180 y 300 °C. Esto es debido a que en dichos catalizadores, el Mn forma parte de diferentes estructuras (disolución sólida y  $MnO_x$  en diferentes fases cristalinas altamente dispersas), lo cual proporciona alta movilidad de oxígeno mejorando las propiedades redox y ácidas, que son claves en el proceso dDiNOx.

#### Referencias

1. Gallastegi-Villa, M. et al., *Catalysis Today* 254, 2-11 (2015).
2. Wang, X. et al., *Applied Catalysis B* 86, 166-175 (2009).

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO/EU (CTQ2015-64616 MINECO/FEDER BES-2016-077849) por su financiación.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

## O.012

## Reducción catalítica de nitrato en aguas: influencia de la composición del agua en la actividad catalítica

I. Sanchis<sup>a\*</sup>, A. H. Pizarro<sup>a</sup>, J. J. Rodríguez<sup>a</sup>, E. Díaz<sup>a</sup>, A. F. Mohedano<sup>a</sup><sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España\**ines.sanchis@uam.es*

### 1. Introducción

La contaminación difusa de fuentes de agua con nitrato se debe comúnmente a un uso irracional de fertilizantes nitrogenados en la agricultura intensiva o a la descarga de aguas residuales<sup>1,2</sup>, siendo un problema generalizado en todo el mundo y un riesgo potencial para la salud pública. La Directiva 91/676 /EEC establece límites en agua potable para  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NH}_4^+$  de 50, 0,1 y 0,5 mg/L, respectivamente. Entre las diferentes tecnologías para la eliminación de nitrato en compuestos inocuos ( $\text{N}_2$ ) en condiciones ambientales destaca la reducción catalítica de nitrato (RCN)<sup>3</sup>, empleando catalizadores bimetalicos, generalmente soportados ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , entre otros) constituidos por un metal noble (Pd, Pt) y un metal de transición (Cu, Sn, In) e  $\text{H}_2$  como agente reductor<sup>4,5</sup>. Estos catalizadores resultan muy activos para la eliminación de nitrato, pero no evitan la formación indeseada de amonio<sup>6</sup>, y suelen sufrir desactivación cuando se emplean en aguas con presencia de sales<sup>4,5,7</sup>. El objetivo del trabajo se centra en la síntesis de un catalizador de Pd-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y el estudio de su actividad catalítica en la reducción de nitrato en aguas reales.

### 2. Experimental

El catalizador Pd-Sn soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SASOL Germany) 0,5-5 wt% se sintetizó en el laboratorio mediante el método de impregnación a humedad incipiente, de forma secuencial, impregnando en primer lugar el Sn ( $\text{SnCl}_2$ , Sigma Aldrich) y posteriormente el Pd ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , Sigma Aldrich). Los test catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tanque de 250 mL durante 6 h a presión atmosférica, 25°C, 1 g/L de catalizador, 50 mL/min  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  1:1, concentración inicial de  $\text{NO}_3^-$  de 100 mg/L ( $\text{NaNO}_3$ , Panreac). En primer lugar, se evaluó el efecto de la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  (100, 200 y 400 mg/L),  $\text{Cl}^-$  (20, 50 y 200 mg/L) y  $\text{SO}_4^{2-}$  (10, 20, 100 y 400 mg/L), mediante adición de sales sódicas ( $\text{NaHCO}_3$  (Sigma Aldrich),  $\text{NaCl}$  (Panreac) y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Panreac)), adicionadas a una disolución de nitrato en agua de manera individual o como mezcla (Tabla 1). Posteriormente, se llevó a cabo la RCN de aguas minerales con diferente composición dopadas con 100 mg/L de  $\text{NO}_3^-$ . La caracterización del efluente de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía iónica (Metrohm 882 Compact IC plus anion and cation).

Tabla 1. RCN: concentración de aniones en los ensayos con mezclas de sales.

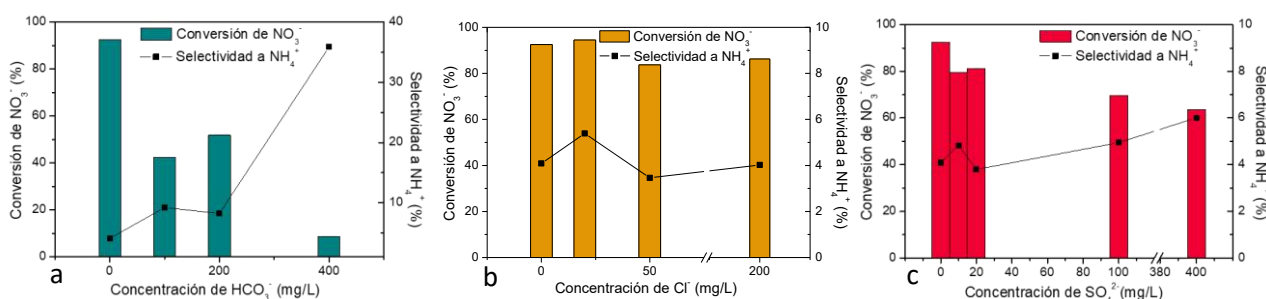
Reacción	$[\text{HCO}_3^-]$ mg/L	$[\text{Cl}^-]$ mg/L	$[\text{SO}_4^{2-}]$ mg/L	Reacción	$[\text{HCO}_3^-]$ mg/L	$[\text{Cl}^-]$ mg/L	$[\text{SO}_4^{2-}]$ mg/L
A	200	0	10	D	200	10	0
B	200	0	20	E	200	20	0
C	200	0	100	F	200	100	0

### 3. Resultados y discusión

El análisis de la influencia de cada anión en la actividad catalítica reveló que el  $\text{HCO}_3^-$  produce un importante efecto negativo, llegando a desactivar completamente el catalizador a una concentración de 400 mg/L (Figura 1a). Este comportamiento se debe a la adsorción competitiva entre especies ( $\text{HCO}_3^-$ -  $\text{NO}_3^-$ ) reduciéndose los sitios de Sn disponibles para la adsorción de  $\text{NO}_3^-$ , y disminuyendo el ratio N/H en las proximidades del catalizador, lo que provoca el aumento de la selectividad a  $\text{NH}_4^+$ . Por su parte, la presencia de  $\text{Cl}^-$  no modificó la actividad catalítica ni en términos de conversión ni en términos de selectividad a  $\text{NH}_4^+$  (Figura 1b), debido

posiblemente a la alta tolerancia del Sn al  $\text{Cl}^-$  en agua, mientras que el  $\text{SO}_4^{2-}$  también produjo un efecto negativo en la actividad catalítica (Figura 1c), más leve que el asociado al  $\text{HCO}_3^-$ , que puede atribuirse a la desactivación de los centros activos de Pd por parte de especies reducidas de S<sup>8</sup>.

El análisis de la actividad del catalizador Pd-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  en reacciones de RCN llevadas a cabo en presencia de varios iones reveló la existencia de un efecto positivo del  $\text{SO}_4^{2-}$ , a altas concentraciones (100 mg/L), que minimiza la reducción de la actividad catalítica asociada al  $\text{HCO}_3^-$  (Tabla 2). Este efecto positivo también se observó en aguas reales. Además, en aguas caracterizadas por una alta concentración de  $\text{HCO}_3^-$  (>160 mg/L) con respecto a  $\text{Cl}^-$  (<10 mg/L) y  $\text{SO}_4^{2-}$  (<40 mg/L) la actividad del catalizador se vio significativamente afectada. Por otro lado, las aguas de mineralización débil ( $\text{CE}$ <60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) no originaron la desactivación del catalizador, alcanzándose una conversión de  $\text{NO}_3^-$  superior al 85% y una selectividad a  $\text{NH}_4^+$  próxima al 4% a las 6 h de reacción, datos que no difieren excesivamente de los obtenidos en la RCN de agua desmineralizada dopada con 100 mg/L de  $\text{NO}_3^-$  ( $X_{\text{NO}_3^-}$ : 92%,  $S_{\text{NH}_4^+}$ : 4 %).



**Figura 1.** Conversión de  $\text{NO}_3^-$  y selectividad a  $\text{NH}_4^+$  con diferentes concentraciones de a)  $\text{HCO}_3^-$ ; b)  $\text{Cl}^-$  y c)  $\text{SO}_4^{2-}$  a las 6 h de reacción.

**Tabla 2.** Resultados obtenidos de conversión de nitrato ( $X_{\text{NO}_3^-}$ ) y selectividad a amonio ( $S_{\text{NH}_4^+}$ ) a las 6 h de reacción.

Reacción	$X_{\text{NO}_3^-}$ (%)	$S_{\text{NH}_4^+}$ (%)	Reacción	$X_{\text{NO}_3^-}$ (%)	$S_{\text{NH}_4^+}$ (%)
A	46,7	4,2	D	28,5	6,6
B	43,1	4,3	E	41,4	4,0
C	67,3	4,8	F	51,0	4,0

#### 4. Conclusiones

La actividad del catalizador Pd-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la RCN depende de la composición del agua. El  $\text{HCO}_3^-$  presenta un efecto negativo, llegando a desactivar el catalizador cuando su concentración en el medio de reacción asciende a 400 mg/L. En aguas reales, el efecto negativo del  $\text{HCO}_3^-$  se minimiza en presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ . La actividad del catalizador Pd-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  permaneció estable en la reacción de RCN en aguas de mineralización débil.

#### Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado gracias a la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTM2016-76564-R) y de la Comunidad de Madrid (Contrato PEJD-2017-PRE/AMB-4616).

#### Referencias

- BR. Scanlon, I. Jolly, M. Sophocleous, L. Zhang, *Water Resour. Res.*, 43 (2007) W03437.
- FT. Wakida, DN. Lerner, *Water Resour.*, 39 (2005) 3-16.
- KD Vorlop, T. Tacke, *Chem. Ing. Tech.*, 61 (1989) 836-837.
- A. Pintar, M. Šetinc, J. Levec, *J. Catal.*, 174 (1998) 72-87.
- B. Chaplin, E. Roundy, KA. Guy, JR. Shapley, CJ. Werth, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006) 3075-3081.
- Z. Gao, Y. Zhang, D. Li, CJ. Werth, Y. Zhang, X. Zhou, *J. Hazard. Mater.*, 286 (2015) 425-431.
- J. Hirayama and Y. Kamiya, *Catal. Sci. Technol.*, 8 (2018) 4985-4993.
- AE. Palomares, C. Franch, A. Corma, *Catal. Today*, 149 (2010) 348-351.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.013

## Escalado de papeles cerámicos catalíticos para la eliminación de hollín diésel

Sacco, Nicolás\* ; Banús, Ezequiel; Bortolozzi, Juan; Miró, Eduardo; Milt, Viviana.

Fisicoquímica, INCAPE - UNL, Santa Fe, Argentina

\* [nsacco@fiq.unl.edu.ar](mailto:nsacco@fiq.unl.edu.ar)

### 1. Introducción

La contaminación del aire constituye uno de los mayores riesgos ambientales en cuanto al impacto sobre la salud humana. Tras estudios epidemiológicos a nivel mundial se asocia con enfermedades respiratorias y cardiovasculares y a numerosos casos de muerte prematura [1]. Dentro de los contaminantes atmosféricos, el material particulado (MP) es uno de los que se presenta en mayor concentración y afecta la salud humana y el medio ambiente [2]. Los motores diésel son una importante fuente de material particulado [3]. Como respuesta a esta preocupación medioambiental la Unión Europea creó en los años 90 las normas EURO (EURO 0), que limitaban la emisión de los contaminantes de vehículos diésel y de gasolina. Actualmente, la norma que se aplica es la EURO 6 en vehículos livianos y EURO VI en coches de turismo o vehículos pesados, separándose los límites de emisiones de los vehículos de gasolina y diésel. Se considera que el uso de filtros de partículas diésel es la única alternativa viable para el cumplimiento de los límites cada vez más estrictos de material particulado [4]. En este trabajo se pretende estudiar el escalado de catalizadores tipo papel cerámico, basados en óxidos de cerio y cobalto impregnados con un novedoso método [5]. Se pretende cuantificar su performance catalítica en la reacción de combustión de hollín diésel y analizar su aplicación como filtros de partículas diésel.

### 2. Experimental

Para la preparación de los catalizadores se llevó a cabo un método de dos etapas. En primera instancia se sintetizaron papeles cerámicos de 16 cm de diámetro empleando un sistema de retención dual, con el agregado de una suspensión coloidal de  $\text{CeO}_2$  como ligante de las fibras. La segunda etapa consistió en la incorporación del catalizador sobre los papeles formados. Se realizó mediante el método de spray húmedo con un nebulizador ultrasónico (ASPEN NU 410) empleando nitratos de cerio y cobalto como precursores y solventes con diferentes valores de tensión superficial. Los papeles se impregnaron con una solución precursora 0,3 M, colocando el papel dentro de un soporte inerte. Se secaron toda la noche a  $T$  ambiente y se calcinaron durante 2 h a  $600^\circ\text{C}$ . Los papeles se nombraron de la siguiente manera:  $\text{CoXCeY(Z-S)}$ , donde X e Y indican la proporción de Co y Ce respectivamente, Z la concentración molar total de la solución impregnada y S el solvente. Como solventes, se emplearon agua (W) y diferentes mezclas de isopropanol/agua (I) para evaluar el efecto de la tensión superficial (mayor concentración de alcohol, menor tensión superficial). Los catalizadores se evaluaron en la reacción de oxidación de hollín mediante Oxidación a Temperatura Programada (TPO). Para la evaluación se procedió como se muestra en la figura 1: cada papel se cortó en un cuadrado de 11 de lado (1) y de los sectores circundantes se extrajeron 3 discos de 16 mm de diámetro (2). Los cuadrados se dispusieron en una carcasa metálica adaptada al conducto de escape de un motor diésel, instalado en un banco de pruebas. Se recolectó el hollín generado por el motor en sucesivas aceleraciones instantáneas y luego de

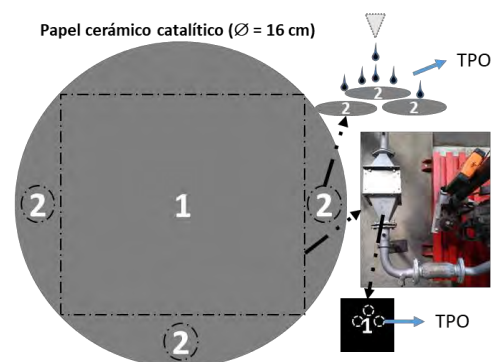


Figura 1. Esquema de corte y preparación del papel para evaluación catalítica.

estos ensayos se extrajeron discos de 16 mm de diámetro de los papeles evaluados, para cuantificar su actividad catalítica en laboratorio por Oxidación a temperatura programada (TPO). De la misma forma se evaluaron los discos de los sectores (2), los cuales previamente se impregnaron con una suspensión de hollín generado directamente por quemado de combustible. Asimismo, se realizaron ensayos de tracción a los papeles cerámicos con diferentes porcentajes de  $\text{CeO}_2$  para evaluar la influencia del ligante en las propiedades mecánicas (Resistencia a la tracción y Flexibilidad).

### 3. Resultados y discusión

En la figura 2 se muestran los resultados del ensayo de tracción para los diferentes papeles cerámicos con 10; 20 y 30% de  $\text{CeO}_2$ . Las propiedades deseadas para un papel cerámico son alta resistencia a la tracción y bajo módulo elástico. Se puede observar que un incremento en el porcentaje de ligante en la formulación induce un aumento en la resistencia a la tracción (mayor carga máxima) y la rigidez (mayor valor de módulo elástico), aunque en menor medida. En trabajos previos en escala laboratorio [5] el uso de 10% de ligante resultó adecuado pero en la etapa de escalado los papeles resultaron poco resistentes en húmedo, luego de la impregnación. Por ello, se decidió utilizar papeles con 20% de ligante que mostraron mejores propiedades mecánicas. La figura 3 muestra los perfiles de actividad catalítica (TPO) de papeles impregnados con hollín proveniente del banco de pruebas (-B.P.) y con suspensión de hollín en hexano (-S.). Cuando el papel se impregna con solución 0,30 M de isopropanol al 60% v/v y se incorpora hollín en laboratorio, el catalizador resulta más activo que cuando se utiliza agua como solvente, debido a la mejor dispersión del material activo por la menor tensión superficial del solvente [5]. Cuando los sistemas se evalúan con hollín del banco de pruebas, no se observan diferencias significativas en el desempeño catalítico. Sin embargo, se observa un pico adicional (340°C) correspondiente a la combustión de hidrocarburos adsorbidos.

En resumen, los papeles cerámicos catalíticos mostraron capacidad de filtración de material particulado en banco de pruebas y actividad catalítica. Como actividad futura se pretende realizar ensayos de larga duración y en diferentes condiciones, para evaluar la capacidad de auto-regeneración de estos sistemas.

### Referencias

- [1] M. Franchini, P.M. Mannucci, Eur. J. Intern. Med. 55 (2018) 1–5.
- [2] R. Prasad, V.R. Bella, Bull. Chem. React. Eng. Catal. 5 (2011) 69–86.
- [3] J. Tan, Y. Wei, Y. Sun, J. Liu, Z. Zhao, W. Song, J. Li, X. Zhang, J. Ind. Eng. Chem. 63 (2018) 84–94.
- [4] T. V. Johnson, Int. J. Engine Res. 10 (2009) 275–285.
- [5] N.A. Sacco, E.D. Banús, J.P. Bortolozzi, V.G. Milt, E.E. Miro, ACS Omega 3 (2018) 18334–18342.

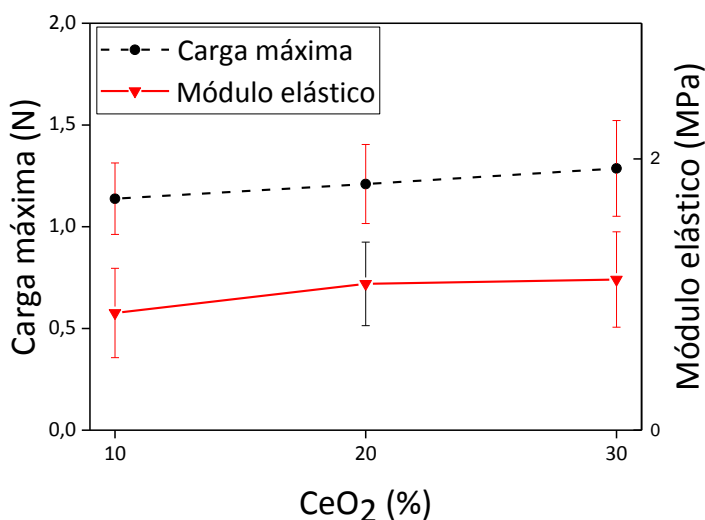


Figura 2. Propiedades mecánicas de papeles cerámicos.

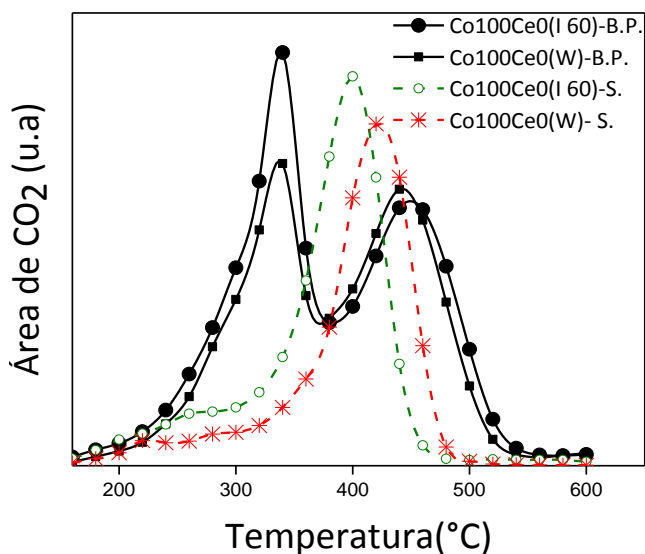


Figura 3. Curvas de conversión de hollín de papeles catalíticos.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.014

## N<sub>2</sub>O - a forgotten greenhouse gas - decomposition by Rh/CeZr catalysts

Sonia Gil<sup>1\*</sup>, Diego Lopéz-Fernandez<sup>1</sup>, Ángel Caravaca<sup>1</sup>, Philippe Vernoux<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5256, IRCELYON, 2 Avenue Albert Einstein, Villeurbanne, F-69622, France.

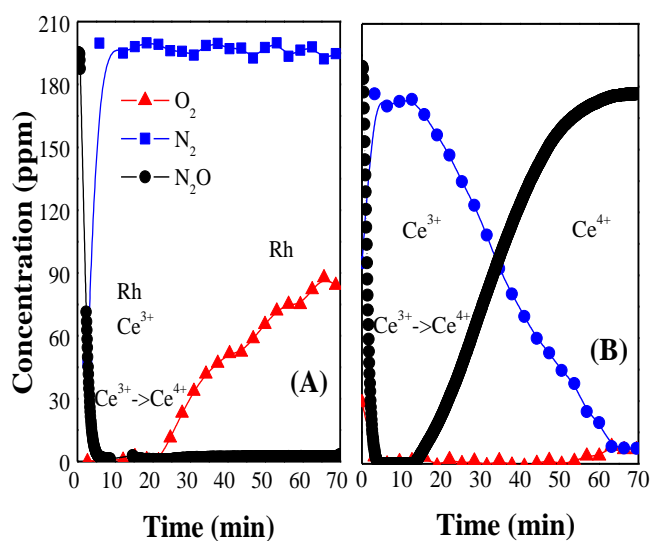
\*Autor principal: [sonia.gil@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:sonia.gil@ircelyon.univ-lyon1.fr)

### 1. Introducción

Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is considered as one of the most powerful greenhouse effect gases, almost 300 times higher than CO<sub>2</sub> molecules. It has been found that it contributed nearly 5% of total US greenhouse emissions (2015) [1]. N<sub>2</sub>O emissions, frequently observed in agricultural soil management as well as undesirable byproduct of chemical processes *e.g.* after-treatment emission control catalysts (SCR, LNT, DOC, TWC...), have not been yet regulated by European Community but required attention. One of the frontiers of research highlights the importance of NO<sub>x</sub> catalyst for an efficient reduction of N<sub>2</sub>O but there exist alternative post-treatment approaches like the catalytic N<sub>2</sub>O decomposition. A few studies have proved that Rh/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (CeZr) is a very effective catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition [2,3]: although both the metal and the support contribute to catalytic activity, the redox properties of ceria seem to be fundamental for this reaction. The correlation between substrate and reaction mechanisms are still not clear even if some studies showed that the improvement could be associated to the oxygen-deficient sites on ceria support [2]. Thus, the present study aims to understand the role of both Rh and CeZr active sites in order to determine the reaction mechanism of N<sub>2</sub>O decomposition.

### 2. Experimental

Rh/CeZr catalyst (0.95 wt. %, specific surface area of 52 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) was synthesized by impregnation method and characterized by different techniques such as by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), N<sub>2</sub> adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction with hydrogen (H<sub>2</sub>-TPR). Support and catalyst were calcined at 500 °C for 6 h. Their catalytic performances were evaluated for N<sub>2</sub>O decomposition at 250 and 400 °C in absence and presence of water and oxygen (0.2 g of catalyst, gas flow of 10 L/h, reactive mixture, containing 200 ppm N<sub>2</sub>O, 0 or 5 % H<sub>2</sub>O, 0 or 5 % O<sub>2</sub> and He as a balance). Gas effluents (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O) were analyzed with a micro gas chromatograph (SRA % GC-R3000) and an infrared-ultraviolet spectroscopy (EMERSON IR/UV X-STREAM Enhanced XEGP). Both support and Rh/CeZr catalyst were previously reduced in H<sub>2</sub> at 500 °C/1 h in order to evaluate the effect of creating oxygen-deficient sites.



**Figure 1** : Catalytic activity of A) Rh/CeZr catalyst and B) CeZr support for N<sub>2</sub>O decomposition at 450°C. Reactive mixture: 200 ppm N<sub>2</sub>O, balance He.

### 3. Resultados y discusión

The results (Figure 1 A) show that Rh/CeZr is an exceptional catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition at high temperatures probably due to the chemisorption and decomposition of N<sub>2</sub>O molecules on Rh sites with N<sub>2</sub> release. Nevertheless, the release of O<sub>2</sub> molecules has been found only after 20 min from N<sub>2</sub>O introduction, which probably indicates that CeZr support actively participate in catalytic mechanism. To verify this hypothesis, the catalytic activity of the support alone was also evaluated (Figure 1 B). At high temperature, the reduced CeZr support catalyzes the decomposition of N<sub>2</sub>O, but the activity progressively decreased to low values after 20 min. Results suggest that the support is gradually oxidized and only vacant sites created on ceria support (Ce<sup>3+</sup> sites) are active for N<sub>2</sub>O decomposition. At low temperature (not shown here), the pre-reduced Rh/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalyst still active, however no N<sub>2</sub>O conversion was found with the reduced CeZr support alone, which indicates that the presence of Rh is mandatory to enhance the N<sub>2</sub>O diffusion to ceria active sites. These results confirmed that the performances of Rh/CeZr catalyst are mainly influenced by the amount of Ce<sup>3+</sup> on catalyst surface and the extent interaction between metal and support.

Moreover, water and oxygen influence has been evaluated: only at low temperature we observed a significant deactivation of Rh catalysts by H<sub>2</sub>O (Figure 2 A and B), whereas catalytic activity of Rh/CeZr catalyst was significantly reduced at both low and high temperature in presence of both H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> (not shown here). The Ce<sup>3+</sup> is rapidly oxidized by oxygen in the gas feed, which indicated that N<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> molecules compete for the active sites of catalyst. Further experiences; included in-situ DRIFTS, isotopic exchange and Raman assays will be performed to verify these hypotheses.

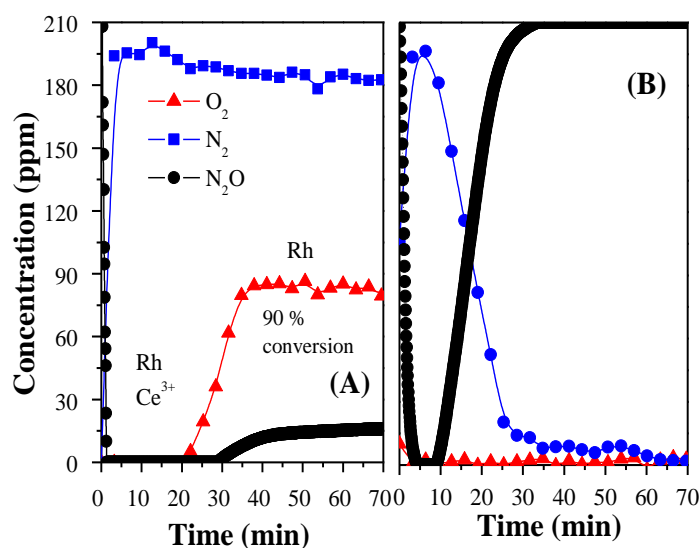


Figure 2 : Catalytic activity of Rh/CeZr catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition at A) 450 °C and B) at 250 °C. Reactive mixture: 200 ppm N<sub>2</sub>O, 5% H<sub>2</sub>O, balance He.

### 4. Conclusiones

In this study, N<sub>2</sub>O was decomposed over Rh supported on Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> oxides, and the effect of creating oxygen-deficient sites on CeZr support was investigated. To evaluate this effect, support and catalyst were tested and pre-reduced before the catalytic test. On pre-reduced support and Rh/CeZr catalyst, the catalytic results show that the Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> support is an active part of the catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition at high temperature. However, at low temperature, the present of Rh (Rh-CeZr interaction) is mandatory to favor the N<sub>2</sub>O diffusion to ceria active sites. So, the high N<sub>2</sub>O catalytic activity was ascribed to the inherent function of Rh coupled with the oxygen deficient sites in ceria, which also participate to the N<sub>2</sub>O decomposition. Although the pre-reduced Rh/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalyst is an exceptional catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition, its activity is still not high enough for diesel applications. The competition of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> for the catalyst sites strongly decreases the N<sub>2</sub>O catalytic activity of Rh/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalyst. An effective N<sub>2</sub>O catalyst for lean applications remains a great challenge.

### Referencias

1. K. Larsen, J. Larsen, W. Herndon, S. Mohan, T. Houser, Taking Stock 2017: Adjusting Expectations for US GHG Emissions, Energy & Natural resources, May 24, 2017.
2. K. Hashimoto, N. Toukai, R. Hamada, S. Imamura, Catal. Letters 50 (1988) 193-198.
3. S. Imamura, R. Hamada, Y. Saito, K. Hashimoto, H. Jindai, J. Mol. Catal. A: Chem. 139 (1999) 55-62.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.015

## CO<sub>2</sub> valorisation via Reverse Water-Gas Shift reaction using multicomponent Fe/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

Liuqingqing Yang<sup>1</sup>, Laura Pastor-Pérez<sup>1,2\*</sup>, J.J Villora-Picó<sup>2</sup>, Sai Gu<sup>1</sup>, A. Sepúlveda-Escribano<sup>2</sup>, Tomas R. Reina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chemical and Process Engineering Department, University of Surrey, Guildford, UK

<sup>2</sup>Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica - Instituto Universitario de Materiales de Alicante Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080 Alicante, Spain.

Corresponding author: [l.pastorperez@surrey.ac.uk](mailto:l.pastorperez@surrey.ac.uk)

### 1. Introduction

The conversion of CO<sub>2</sub> into value-added fuels and chemicals has been intensively studied for sustainable development. Reverse water-gas shift, RWGS (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ↔ H<sub>2</sub>O + CO, ΔH<sub>298</sub><sup>o</sup> = + 41 kJ·mol<sup>-1</sup>) is a promising route to convert CO<sub>2</sub> into syngas which can be ultimately used to produce liquid fuels and platform chemicals via Fischer–Tropsch (FT) synthesis. Thermodynamically RWGS requires high reaction temperatures to achieve high CO<sub>2</sub> conversions. Furthermore, at low-temperature regime, a parallel side reaction, the CO<sub>2</sub> methanation reaction (CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O, ΔH<sub>298</sub><sup>o</sup> = - 165 kJ·mol<sup>-1</sup>), compete with the RWGS. However, at such high temperatures, supported metal catalysts are likely to deactivate due to sintering of the metallic phase. Besides, carbon deposition inevitably occurs due to numerous side reactions such as the Boudouard reaction and CO reduction [1]. A mixed support CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is regarded as efficient material with redox properties and high thermal stability providing large surface area for active phase dispersion and oxygen vacancies generation in order to enhance catalytic performance [2]. As for active metals, a wide variety of materials have been studied for RWGS. Very recently, Fe-based has attracted attention due to its thermal stability and high oxygen mobility [3]. The present study focuses on the synthesis, characterisation and application of Fe-based catalysts doped with Mo, Ni and Cu as promoters in the RWGS.

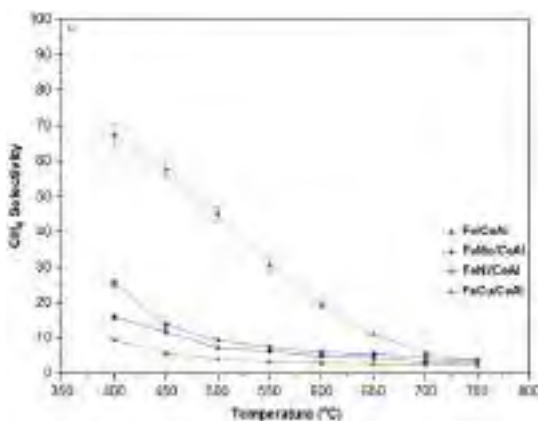
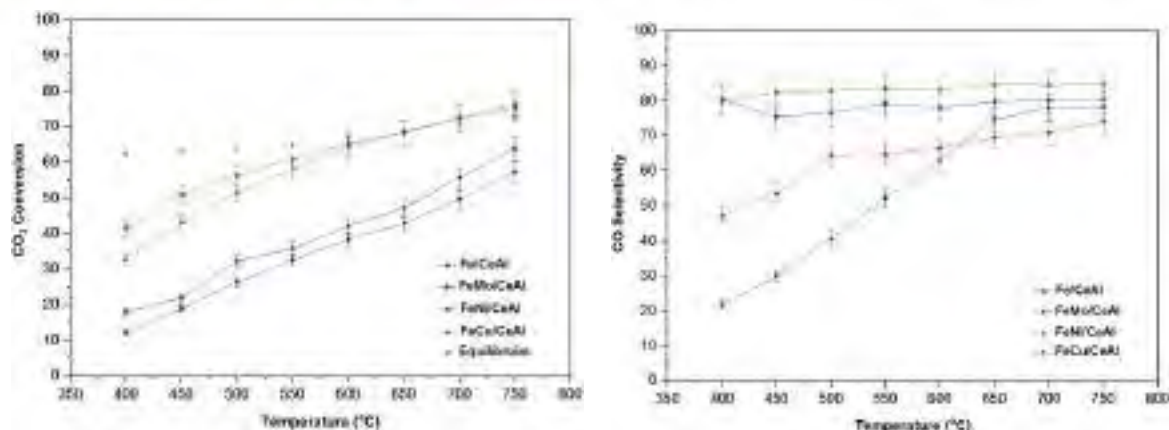
### 2. Experimental

The catalysts were prepared by wet impregnation. Firstly, 20 wt.% CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> homemade support was prepared. Then, 10 wt.% Fe/CeAl was successfully synthesised as a reference sample. After that, metal promoters (Ni-, Cu-, Mo-) were sequentially added to the reference sample to obtain 5 wt.% of promoter in the catalysts formulation.

The catalytic behaviour of the prepared catalysts in the reverse water-gas shift reaction was evaluated in a U-shape quartz reactor. Prior to the activity tests, catalysts were reduced in-situ under a hydrogen flow (50 mL min<sup>-1</sup>) at 750 °C for 1 h with a N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ratio of 4:1. For the catalytic tests each catalyst was evaluated within a temperature range of 400–750 °C. The reactants flow was held at a constant weight hourly space velocity (WHSV) of 30,000 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> with a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 4:1. The stability tests were measured at the same conditions at 500 °C for 48 h.

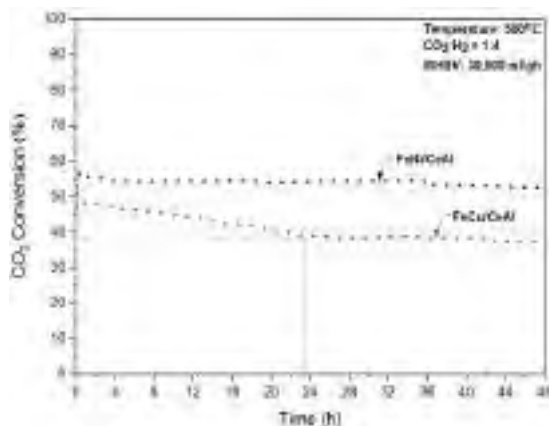
### 3. Results and discussion

Firstly, XRD analysis shows that the peaks ascribed to iron oxides are very small and hard to detect revealing a good dispersion over the CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support for all fresh samples. For pre-reduced materials, XRD presents that the iron oxides are fully reduced to metallic Fe which can be proposed as the main active phase of the catalysts for RWGS. Only for the promoted FeNi/CeAl sample peaks corresponding to the promoter, metallic Ni, was detected.



**Figure 1. A)** CO<sub>2</sub> conversion for all catalysts as a function of temperature (400°C - 750°C).

**B)** CO selectivity for all catalysts as a function of temperature (400°C - 750°C).



**Figure 2.** Long-term stability test for FeNi/CeAl and FeCu/CeAl.

Then, the catalytic behaviour of all catalysts in terms of CO<sub>2</sub> conversion (a), CO selectivity (b) and CH<sub>4</sub> selectivity (c) is shown in Figure 1. Within the studied catalysts, FeNi/CeAl and FeCu/CeAl show the best CO<sub>2</sub> conversion values (Figure 1A), especially at low temperature regime. While the catalytic system of Fe-Mo has the opposite effect in CO<sub>2</sub> conversion. However, from Figure 1B & 1C, although the addition of Ni facilitates CO<sub>2</sub> conversion at low temperature in comparison with other promoters, Ni-promoted catalysts favours the competitive process, CO<sub>2</sub> methanation, leading to low selectivity towards CO.

Another important factor to evaluate the catalytic performance is the long term stability. Therefore, FeNi/CeAl and FeCu/CeAl were tested for their long-term stability under reaction condition of which were far from equilibrium. Results are summarised in Figure 2, observing that FeNi/CeAl presents higher stability at around 55% CO<sub>2</sub> conversion for 48 hrs. Compared with FeNi/CeAl, CO<sub>2</sub> conversion of FeCu/CeAl reaches 50% but suffers a slight deactivation to 42% over the first 24 hrs then maintains stable. Additionally, crystalline carbon deposits were not observed in both catalysts' XRD patterns for post samples after stability test. In this sense, both FeNi/CeAl and FeCu/CeAl present good catalytic activity regarding their robustness to sintering and carbon deposition resistance.

#### 4. Conclusions

Within studied catalysts, Cu promoted Fe-based catalysts (FeCu/CeAl) achieved a good activity/selectivity (to CO)/stability compromise for RWGS reaction in this work.

The outstanding activity/selectivity balance reached by this catalysts and the exceptional long-term stability results indicate the successful synthesis of our catalysts and its promising capability to be implemented in CO<sub>2</sub> valorisation units.

#### References

1. E. le Saché, J.L Santos, T.J. Smith, M.A. Centeno, H. Arellano-Garacia, J.A. Odriozola, T.R. Reina. J. CO<sub>2</sub> Util. 25 (2018) 68-78.
2. F. Rahmani, M. Haghghi, P. Estifae, Microporous Mesoporous Mater. 185 (2014) 213-223.
3. L. Pastor-Pérez, M. Shah, E. le Saché, T.R. Reina. Catalysts. 8 (2018) 608.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.016

## Avances en la comprensión de la naturaleza de los sitios activos en catalizadores cobre/ceria-zirconia para la oxidación de CO a muy bajas temperaturas

**J.C. Martínez Munuera, V. Serrano Martínez, J. Giménez Mañogil, A. García García\***

Departamento Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig (Alicante), España

\*Autor principal: [a.garcia@ua.es](mailto:a.garcia@ua.es)

### 1. Introducción

Los catalizadores de tres vías de última generación (TWCs) son muy activos para la eliminación de contaminantes en los actuales motores de combustión que emplean gasolina como combustible. No obstante, las nuevas regulaciones medioambientales obligan a los fabricantes de automóviles a incrementar la economía del combustible. Esto trae consigo que los motores fabricados en un futuro muy cercano, deberán ser mucho más eficientes y obtener más energía a partir del combustible para el trabajo mecánico, lo que supone temperaturas del escape mucho más bajas, haciendo mucho más desafiante que las actuales formulaciones de TWC satisfagan los estrictos estándares de emisiones de contaminantes. En este sentido, la investigación en formulaciones catalíticas efectivas en el intervalo de muy bajas temperaturas está experimentando un gran auge. La industria automovilística se enfrenta al denominado “150°C Challenge”, que consiste en el desarrollo de catalizadores con un 90% de conversión de HC, NO<sub>x</sub> y CO a 150°C una vez el catalizador ha sido empleado durante su vida útil. Dicha temperatura es unos 100°C inferior a la que caracteriza las formulaciones catalíticas actuales<sup>1</sup>. En línea con esta motivación, este estudio preliminar pretende abordar desde un punto de vista fundamental la oxidación de CO a baja temperatura en condiciones controladas y simplificadas de reacción (en condiciones anaeróbicas, que tratan de simular el modo de operación estequiométrico del motor de gasolina, y en exceso de oxígeno), empleando catalizadores de cobre/ceria-zirconia con diferentes grados de interacción y localización de la fase metálica respecto al soporte. Puesto que los catalizadores investigados fueron sintetizados mediante diversos procedimientos, pero con el mismo contenido en cobre, se pretende obtener información sobre el papel de las diversas fases/sitios activos implicados en la definición del comportamiento catalítico.

### 2. Experimental

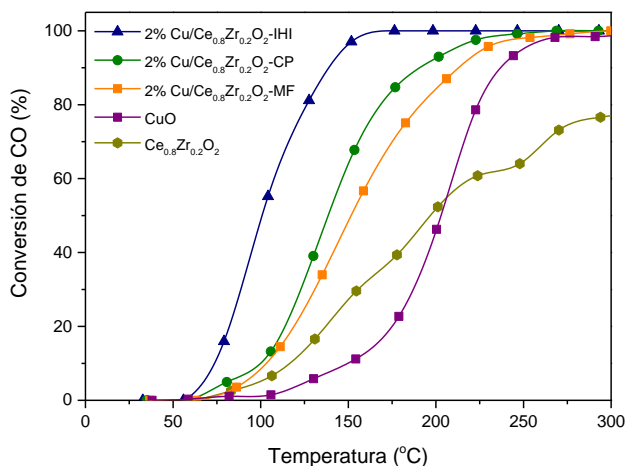
El óxido mixto de formulación Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> ha sido sintetizado por el método de co-precipitación en medio alcalino de los correspondientes precursores metálicos. Con el fin de analizar la influencia de las entidades de cobre en diversos grados de localización y contacto con el soporte, se prepararon varias muestras con un contenido de 2% en cobre mediante distintas rutas de síntesis: impregnación a humedad incipiente (IHI), co-precipitación (CP) de todos los precursores, y mezcla física (MF). Los catalizadores fueron caracterizados desde un punto de vista textural, estructural y químico.

Los ensayos catalíticos de oxidación de CO fueron efectuados en un reactor de cuarzo de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases. La actividad catalítica en presencia de O<sub>2</sub> se evaluó a través de una RTP desde 25°C hasta 300°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un flujo de 60mL/min (1000ppm CO, 5% O<sub>2</sub> y el resto He). Complementariamente se llevaron a cabo tests catalíticos de oxidación de CO en condiciones anaerobias (35mL/min; 5% CO), empleando la misma rampa de temperaturas. Pevio a todos los ensayos catalíticos, las muestras (150mg) fueron tratadas en un flujo de 5% O<sub>2</sub>/He a 500°C durante 30 minutos, seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente.

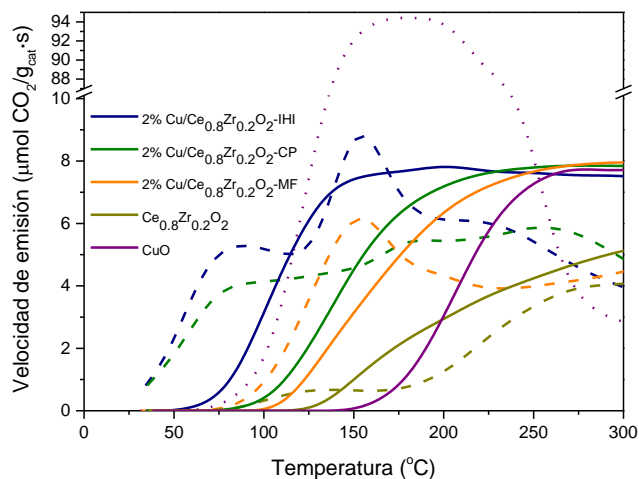
### 3. Resultados y discusión

La Figura 1 ilustra la dependencia del parámetro conversión de CO en presencia de O<sub>2</sub> con la temperatura. Es interesante resaltar que aunque los catalizadores tienen idéntica composición química, la respuesta catalítica es muy diferente. El catalizador más activo es el preparado mediante IHI, el cual empieza a oxidar al CO a unos 40°C y alcanza el 100% de conversión a unos 150°C. A continuación, se encuentra el preparado por CP, seguido del de MF. Cualquiera de las rutas sintéticas investigadas muestra un grado de sinergia muy importante desde el punto de vista catalítico, si se compara con los perfiles del soporte o del CuO másico.

Al objeto de obtener más información sobre el efecto de la dispersión y distribución del cobre en la justificación del orden de la actividad catalítica, la Figura 2 muestra la velocidad de producción de CO<sub>2</sub> obtenida en ambos experimentos catalíticos (en líneas punteadas las correspondientes a condiciones anaerobias). Como puede apreciarse, los catalizadores cobre/ceria-zirconia preparados por rutas químicas, exhiben una capacidad exaltada de activar la molécula de CO y oxidarla con su propio oxígeno (procedente de la superficie y la sub-superficie del catalizador). Por el contrario, la muestra preparada mediante MF, no posee dichos sitios activos, y su capacidad de oxidar la molécula de CO se manifiesta a temperaturas superiores, similarmente, desde el punto de vista cualitativo al comportamiento mostrado por el CuO másico. Del análisis conjunto ilustrado en la Figura 2 puede deducirse que la mejor actividad de la muestra preparada por IHI puede justificarse en base a una interfase cobre/ceria-zirconia muy activa, que puede oxidar el CO desde 25°C en las condiciones experimentales utilizadas y una fase metálica CuO<sub>x</sub> muy accesible, por encontrarse en superficie (la caracterización físico-química corroboró este dato), lo que se revela por la similitud en el máximo de emisión de CO<sub>2</sub> con la muestra MF (líneas punteadas azul y amarilla, respectivamente). En cambio, la muestra que se preparó por CP de los tres precursores metálicos (donde el cobre no está tan accesible en superficie), no presenta dicho máximo a 150°C. Esta diferente distribución relativa y accesibilidad de sitios activos puede justificar el orden catalítico determinado. Finalmente, se observa que el soporte tiene una capacidad muy baja de activar y oxidar la molécula de CO, comparada con las muestras que poseen cobre.



**Figura 1.** Actividad catalítica de las muestras indicadas en la oxidación de CO con O<sub>2</sub>.



**Figura 2.** Perfiles de velocidad de emisión de CO<sub>2</sub> obtenidos en los ensayos de oxidación de CO con O<sub>2</sub> y en ausencia de O<sub>2</sub> (líneas continua y discontinua, respectivamente).

### 4. Conclusiones

Utilizando diferentes procedimientos sintéticos para incorporar cobre a un soporte de ceria-zirconia, se consiguen diferentes sinergias entre la fase metálica y el soporte. La activación de la molécula de CO y su oxidación con el propio oxígeno del catalizador es máxima para el sólido preparado mediante IHI.

### Referencias

1. L. Nie, D. Mei, H. Xiong, B. Peng, Z. Ren, X.I. Pereira-Hernandez, A. DeLaRiva, M. Wang, M.H. Engelhard, L. Kovarik, A.K. Datye, Y. Wang, Science 358 (2017) 1419-1423.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.017

## Actividad catalítica de nanoclústeres de oro inmovilizados sobre materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino

Ana Mato<sup>1</sup>, Javier Agúndez<sup>1</sup>, Álvaro Mayoral<sup>2</sup>, Joaquín Pérez Pariente<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España

<sup>2</sup> School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai, China

\*Autor principal: [jperez@icp.csic.es](mailto:jperez@icp.csic.es)

### 1. Introducción

La actividad y selectividad de catalizadores basados en nanopartículas (AuNPs,  $d > 1\text{nm}$ ) y nanoclústeres (AuNCs,  $d < 1\text{nm}$ ) de oro para la oxidación de diversas moléculas orgánicas dependen entre otros factores de su método de síntesis<sup>1</sup>. En nuestro grupo de investigación hemos desarrollado un sistema en dos fases líquidas para la síntesis de nanopartículas y nanoclústeres de oro en el que se emplean aceites esenciales de diversas plantas como fase orgánica, inspirado en procedimientos históricos descritos en el siglo XVIII<sup>2</sup>. Los AuNCs obtenidos mediante ese método pueden inmovilizarse en materiales mesoporosos funcionalizados con grupos tiol. Se ha encontrado que si los grupos tiol permanecen inalterados durante el proceso de inmovilización, los catalizadores apenas son activos en la oxidación de ciclohexeno con oxígeno, mientras que son activos si los grupos tiol se oxidan espontáneamente a grupos sulfónicos durante ese proceso. En este último caso, se ha observado además que los AuNCs evolucionan hacia AuNPs durante la reacción<sup>3</sup>. Dado que esos resultados sugieren que la interacción AuNCs-grupo funcional regula la actividad y estabilidad de los AuNCs, se han preparado catalizadores análogos pero inmovilizados sobre materiales mesoporosos que contienen grupos amino, cuyas propiedades y comportamiento catalítico se reportan en esta comunicación.

### 2. Experimental

El material mesoporoso SBA-15 funcionalizado con grupos aminopropil se sintetizó mediante co-condensación en medio acuoso de tetraetil ortosilicato y distintas cantidades de aminopropiltrimetoxisilano en medio ácido (HCl 1.9M) en presencia del surfactante no iónico Pluronic p123<sup>3</sup>. El producto se trató con etanol a 90 °C para extraer el surfactante. Los AuNCs se prepararon poniendo en contacto sin agitación una disolución de oro ( $1,7 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ ) en agua regia (HNO<sub>3</sub> al 65%:NH<sub>4</sub>Cl, 4:1 p/p) con esencia de romero (2:1 p/p) en un embudo de decantación de 100 mL. Se tomaron alícuotas de la fase orgánica sobrenadante a 8 días, que se disolvieron en etanol y se añadió el material mesoporoso extraído para inmovilizar el oro sobre él. Se prepararon así catalizadores con un contenido de grupos NH<sub>2</sub> en el rango 0,61-1,30 meq g<sup>-1</sup> y de Au entre 0,067%-0, 70%. La oxidación de ciclohexeno se llevó a cabo a 65 °C y P atm empleando O<sub>2</sub> como oxidante, un 1,23% en peso de catalizador respecto a ciclohexeno, tolueno como disolvente (75% en peso respecto al ciclohexeno) y octano como patrón interno. Los productos de reacción se analizaron mediante GC (columna capilar Varian-VF). Los soportes y catalizadores se caracterizaron mediante análisis químico, DRX, ATG, adsorción de N<sub>2</sub>, espectroscopia UV-Vis, RMN y MET.

### 3. Resultados y discusión

Los espectros de <sup>13</sup>C y <sup>29</sup>Si MAS NMR evidencian la presencia de los grupos funcionales aminopropil en los materiales mesoporosos, cuyo contenido en el sólido es paralelo al del gel. El contenido de Au fijado por el soporte aumenta con el de grupos amino, pero en la muestra que tiene mayor contenido de estos grupos este aumento se manifiesta con claridad si la muestra se trata previamente con ozono. Este tratamiento no altera los grupos amino, pero elimina casi totalmente los grupos -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> que existen en el material

como consecuencia de la reacción entre los grupos Si-OH y el etanol caliente durante el proceso de extracción del surfactante. Los catalizadores no presentan la banda característica de plasmón superficial del oro a 520 nm, lo que evidencia la ausencia de nanopartículas, y sugiere la presencia del oro bajo la forma de nanoclústeres ( $d < 1\text{nm}$ ) (Figura 1). La imagen de STEM con aberración corregida (Figura 2) demuestra la presencia de especies de oro monoatómicas. La actividad catalítica aumenta en general con el contenido de oro (Figura 3), y es muy superior a la de los catalizadores que contienen grupos sulfónicos<sup>3</sup>, siendo los que tienen grupos tiol prácticamente inactivos<sup>3</sup>. A diferencia de lo que se ha observado anteriormente con los segundos<sup>3</sup>, no se detecta mediante espectroscopia UV-Vis la presencia de nanopartículas de oro en los catalizadores usados en la reacción, lo que puede tomarse como una medida de su estabilidad en ese medio. Esto indica que las agrupaciones AuNCs-NH<sub>2</sub> son lo suficientemente estables como para evitar el crecimiento y aglomeración de los clústeres durante la reacción, pero no lo son tanto como para que no puedan participar en la activación del ciclohexeno. Según esto, es probable que la menor actividad aparente de los catalizadores que contienen grupos sulfónicos se deba al excesivo crecimiento de los AuNCs durante la reacción<sup>4</sup>.

La figura 3 también sugiere que la actividad intrínseca de los Au NCs no se ve afectada por la densidad de grupos -NH<sub>2</sub> del soporte mesoporoso. Los catalizadores son muy selectivos (90%) a la oxidación alílica del ciclohexeno frente a la epoxidación, siendo el hidroperóxido de ciclohexenil el producto mayoritario a conversiones  $< 20\%$ , mientras que la ciclohexenona y el ciclohexenol son los productos estables, cuya relación (ona/ol  $\approx 1,6$ ) es menor que la que se ha encontrado para catalizadores de AuNPs basados en grupos sulfónicos, lo que apunta a una influencia del tamaño de las entidades de oro sobre la selectividad.

#### 4. Conclusiones

Clústeres de oro preparados mediante un sistema en dos fases líquidas pueden inmovilizarse sobre grupos amino siendo activos en la oxidación de ciclohexeno y estables durante la reacción.

#### Referencias

1. A. Corma, H. García, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2096-2126.
2. A. Mayoral, J. Agúndez, IM Pascual-Valderrama, J. Pérez-Pariente, Gold Bull. 47 (2014) 161-165.
3. J. Agúndez, L. Martín, A. Mayoral, J. Pérez-Pariente, Cat. Today 304 (2018) 172-180.
4. BG Donoeva, DS Ovoshchnikov, VB Golovko, ACS Catal. 3 (2013) 2986-2991.

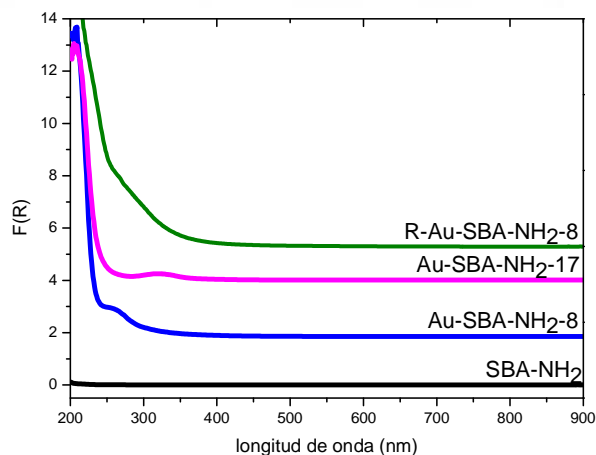


Figura 1. UV-VIS de catalizadores preparados con grupos amino. R: catalizador usado.

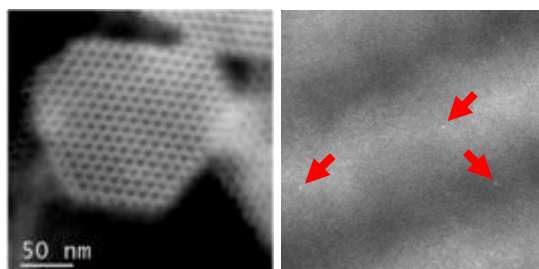


Figura 2. STEM de aberración corregida de muestra Au-SBA-NH<sub>2</sub>-8. Las flechas señalan especies monoatómicas de oro.

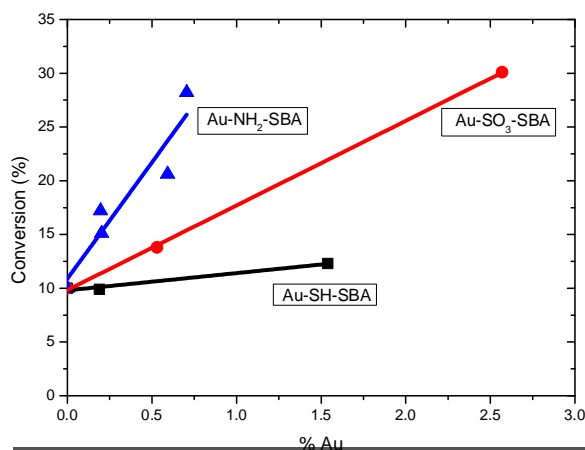


Figura 3. Conversión catalítica a un tiempo de 24 h de catalizadores con grupos amino, grupos sulfónicos y grupos tiol en función de su contenido en oro.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.018

## Descifrando el efecto del Na residual en los precursores de catalizadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la síntesis de metanol

**J. Lorente, R. Guil-López, N. Mota, E. Millán, B. Pawelec, R. García, R. M. Navarro\* and J.L.G.**

### Fierro

Grupo de Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid, España

\*R. M. Navarro: [r.navarro@icp.csic.es](mailto:r.navarro@icp.csic.es)

### 1. Introducción

Los catalizadores de Cu/ZnO promovidos por Al son sistemas de notable interés científico e industrial ya que son ampliamente utilizados para las reacciones de síntesis de metanol y de desplazamiento del gas de agua. Los catalizadores Cu/ZnO-Al son preparados convencionalmente mediante la co-precipitación de los metales bajo variables de preparación estrictamente controladas ya que la actividad final de los catalizadores viene determinada por la naturaleza de las fases generadas durante la precipitación. El proceso de lavado de los precipitados es una de las etapas importantes en la preparación de los catalizadores Cu/ZnO-Al ya que el sodio residual que queda en los precipitados inhibe la interacción y el efecto sinérgico entre las especies activas de Cu y ZnO dando lugar a notables pérdidas en la actividad. A pesar de que esta etapa de lavado de los precipitados Cu/ZnO ha sido ampliamente estudiada en bibliografía [1-2] y se conoce el efecto de los iones Na<sup>+</sup> sobre la pérdida de actividad (pérdida de área superficial de Cu, envenenamiento de centros de Cu,...) aún no se ha dilucidado la causa exacta del efecto de los iones sodio residual sobre las diferentes etapas (calcinación y reducción) por las que transcurre la evolución de los precipitados hasta su transformación en catalizadores. En esta comunicación se estudia el efecto del Na residual en los precipitados de precursores de catalizadores Cu/ZnO-Al y se evalúa su efecto sobre la micro- y nano-estructuración de los catalizadores en sus etapas calcinada y reducida y sus efectos sobre la actividad de los catalizadores aplicados a la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis.

### 2. Experimental

Los precursores de los catalizadores Cu/ZnO-Al (Cu/Zn/Al=68/29/3) se prepararon mediante coprecipitación a partir de disoluciones acuosas de los metales (nitratos) y usando disoluciones de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como agente precipitante. Los precipitados se sometieron a diferentes lavados con diferentes tiempos (0-30 min) y volúmenes de lavado con agua (0-300 mL/g precipitado). La nomenclatura de las muestras preparadas se encuentra resumidas en la tabla 1. Las muestras de precipitados y catalizadores en estado calcinado y reducido se analizaron mediante isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>, TGA-TPO, SEM, TEM, FTIR, TPR y quimisorción de N<sub>2</sub>O. Los ensayos de actividad en síntesis de metanol se realizaron en un reactor de lecho fijo a la temperatura de 250°C bajo una presión de 30 bar y usando gas de síntesis de composición alimentado con un caudal a velocidad espacial de 32700h<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados y discusión

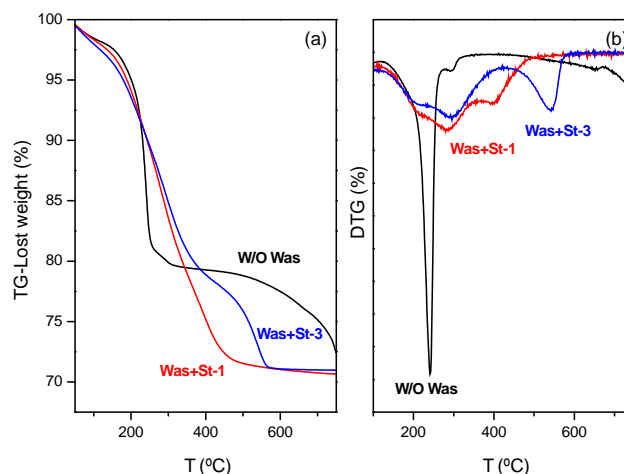
Los resultados de difracción de rayos X mostraron que los diferentes lavados no afectan a la estructura de los precipitados presentando todas ellos estructuras cristalinas de malaquita de zinc ((Cu/Zn)(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>) con similar grado de inserción del Zn en la estructura. Uno de los efectos del Na residual, no estudiados en bibliografía, es la modificación que ejerce sobre la descomposición térmica de los precipitados. Los perfiles TGA de los precipitados (Figura 1) presentan notables diferencias en el perfil de descomposición con el contenido en Na, de tal forma que a medida que aumenta el contenido en Na hay un notable desplazamiento en la temperatura de descomposición hacia temperaturas más bajas. Este efecto es muy importante ya que la cantidad y estabilidad de las especies de carbonatos de alta temperatura (T descomposición > 400°C) que permanecen en las muestras calcinadas juegan un papel fundamental en la meso- y nanoestructuración de los catalizadores ya que estas especies de carbonatos son responsables del

mantenimiento de la mesoestructuración alcanzada en los precipitados produciendo baja segregación y buen contacto entre las fases de CuO y ZnO [3] tras la calcinación que es la condición para tener catalizadores con alta actividad y estabilidad. Este hecho se corrobora con la comparación de los valores de área superficial de las muestras calcinadas en las que se observa que sólo la muestra con bajo nivel de sodio (CZA Was+St-3) es la que mantiene el área presentando una mesoestructuración similar a la presentada por los precipitados de los que derivan.

	Lavados H <sub>2</sub> O/tiempo	NaNO <sub>3</sub> en precipitados (ppm)	S <sub>BET</sub> precipitados (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> calcinados (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>Cu</sub> N <sub>2</sub> O reducidos (m <sup>2</sup> /g)	Producción metanol $\mu$ mol/min g
CZA W/O was	Sin lavar	7340	65	35	0	0
CZA Was+st1	300 mL/ 5min	2840	128	84	29.1	300
CZA Was+St-3	700 ML /15min	50	128	107	41.3	1050

**Tabla 1.** Nomenclatura y caracterización fisicoquímica: contenido en Na y área superficial de precipitados, área superficial de muestras calcinadas, área expuesta de cobre en catalizadores reducidos y actividad para síntesis de metanol a partir de *syngas*

La pérdida de mesoestructuración y contactos CuO/ZnO tras la calcinación de los precipitados acelerada por la presencia de Na<sup>+</sup> se traduce en una notable pérdida de la reducibilidad de las especies de CuO y su contacto con ZnO que da lugar a una pérdida del área superficial de Cu en los catalizadores reducidos (Tabla 1). Estas variaciones dan lugar a notables diferencias en la actividad de los catalizadores. El catalizador derivado del precipitado con bajo contenido en sodio (CZA Was+St-3) presenta valores de velocidad de producción intrínseca muy elevados (1050  $\mu$ molCH<sub>3</sub>OH/min gcat) en línea con los mejores valores publicados en literatura mientras que el catalizador derivado del precipitado con contenido intermedio de Na (CZA Was+st1) presenta un nivel de actividad inferior, con valores de velocidad de producción alrededor de 300  $\mu$ molCH<sub>3</sub>OH/min gcat, mientras que el catalizador sin lavar (CZA W/O was) es inactivo.



**Figura 1.** Temogravimetría correspondiente a la descomposición en aire de los precipitados con diferente contenido en Na

#### 4. Conclusiones

El contenido en Na en los precipitados afecta notablemente a su descomposición térmica durante la calcinación. La presencia de Na en los precipitados desplaza la temperatura de descomposición hacia temperaturas más bajas descendiendo la mesoestructuración y contactos Cu/ZnO que se traduce en menor área superficial de Cu y menor actividad.

#### Referencias

- [1] Young-Woong Suh and Hyun-Ku Rhee Korean Journal of Chemical Engineering ( 2002), Volume 19, Issue 1, pp 17–19
- [2] Prieto, G., De Jong, K.P., De Jongh, P.E. " Catalysis Today, (2013) volume 215, pp. 142 – 151
- [3] M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy, I. Dasatkin, J. Urban, H. Wilmes, O. Hirichsen, M. Muhler, R. Schögl, Agew. Chem. Int. Ed. 2003 42 3815-3817

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.019

## Óxidos mixtos Metal-Cu-Mg-Al derivados de hidrotalcitas como catalizadores altamente modulables para la deshidratación selectiva de glicerol a hidroxiacetona

Jaime Mazarío<sup>1</sup>, María Ventura<sup>1</sup>, Patricia Concepción<sup>1</sup>, Marcelo E. Domine<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España.

\*Marcelo E. Domine: mdomine@itq.upv.es

### 1. Introducción.

En las últimas décadas, numerosos biocombustibles han aparecido en el mercado con el objetivo de reducir la dependencia de las fuentes fósiles. Uno de ellos, el biodiesel, se produce comúnmente mediante la transesterificación de triglicéridos (obtenidos de materias primas vegetales) con metanol o etanol para producir los correspondientes ésteres metílicos o etílicos. La tendencia actual se dirige hacia la producción de biodiesel a partir de materias primas no convencionales (aceites cocinados, grasas animales, desechos agrícolas y domésticos)<sup>1</sup>. No obstante, se continúa generando una gran cantidad de glicerol como subproducto, el cual debe ser valorizado para rentabilizar el proceso. Como consecuencia, el estudio de las transformaciones del glicerol sigue siendo un tema de interés, situándolo como una de las doce moléculas plataforma derivadas de biomasa. En nuestro caso, el interés se centra en la deshidratación a acetol (hidroxiacetona), molécula utilizada como intermedio en reacciones orgánicas, saborizante, aditivo en tintes y cosméticos, además de intermedio clave en la producción de propilenglicol. En lo que respecta a su producción, unos pocos estudios han sido reportados, destacando una notable ausencia de procesos en continuo. Los mayores rendimientos a acetol partiendo de glicerol se obtienen empleando un sistema de destilación reactiva y cobre-cromita como catalizador; siendo las principales desventajas del proceso la toxicidad del catalizador y el difícil escalado del proceso<sup>2</sup>.

Gracias a los numerosos estudios para producir el otro producto de deshidratación del glicerol, la acroleína, se sabe que los sitios ácidos Brønsted presentan una mayor selectividad hacia acroleína, mientras que los sitios ácidos Lewis favorecerían la formación del acetol<sup>3</sup>. No obstante, el mecanismo de reacción todavía está en debate, en especial la relación entre centros ácido-base, así como el porqué de la necesidad de emplear Cu en la práctica totalidad de los catalizadores hasta ahora descritos. En trabajos previos estudiamos un proceso alternativo utilizando óxidos mixtos de Cu-, Co- y Ni-MgAl derivados de hidrotalcitas como catalizadores en un reactor catalítico con alimentación en continuo, siendo estos tres metales de transición capaces de producir acetol durante el reformado de glicerol<sup>4</sup>. Los mejores resultados se obtuvieron con los materiales basados en Cu, optimizando la relación Mg/Al y comprendiendo el papel del Cu en el mecanismo de reacción. En este trabajo, aprovechando la capacidad de las hidrotalcitas de alojar distintos cationes di- y trivalentes en su estructura, se estudiará la incorporación de diferentes especies metálicas (Co, Fe, Ga, La, Zn, Ni) en los materiales Cu-MgAl con el fin de optimizar el catalizador de deshidratación de glicerol a acetol en términos de actividad, selectividad y estabilidad. Además, mediante la caracterización exhaustiva (IR, XPS, DRX) de los distintos materiales ensayados, se intentará comprender el rol específico de cada una de las especies metálicas incorporadas en los catalizadores y sus efectos en aspectos como la resistencia al agua, la modulación de acidez y basicidad o la interacción con el Cu.

### 2. Experimental

Las hidrotalcitas se prepararon por el método de co-precipitación a partir de los correspondientes precursores metálicos<sup>5</sup> y se calcinaron a 550 °C en aire para producir los óxidos mixtos de Cu-Mg-Al y Metal-Cu-Mg-Al (donde Metal: Co, Fe, Ni, Zn, Ga, La). Éstos fueron caracterizados por ICP, adsorción de N<sub>2</sub>, DRX,

TPD ( $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ ) y TPR. Los experimentos catalíticos se realizaron en un reactor tubular con el catalizador en lecho fijo, alimentando una mezcla líquida glicerol/MeOH (10/90 en peso) a  $240^\circ\text{C}$  durante 9 h. El estado del Cu en los distintos materiales se estudió por XPS antes y después de su uso, y se realizaron medidas de IR “in situ”, con 1,2-propanodiol como molécula sonda, para identificar intermedios de reacción. La resistencia al agua de cada material se evaluó mediante análisis DRX (método Rietveld).

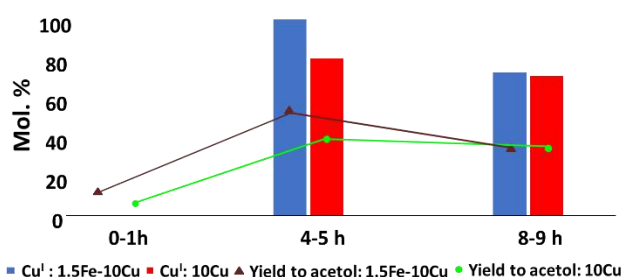
### 3. Resultados y discusión

El efecto de la introducción de pequeñas cantidades ( $\approx 1.5\%$  en peso) de otros metales (Co, Fe, Ga, La, Ni, Zn) durante la síntesis del material 10%Cu-Mg/Al-4 se evaluó desde distintos puntos de vista. En primer lugar, se estudió el comportamiento catalítico (Tabla 1), observándose que con excepción de los sistemas Cu-La y Cu-Co, el resto de materiales Cu-Metal presentaron conversiones de glicerol mayores a las alcanzadas con el Cu-MgAl, con selectividades al acetol muy similares ( $>50\%$ ). Entre ellos destacan los sistemas Cu-Fe, Cu-Ni y Cu-Ga, con un mejor rendimiento total a acetol. En estudios previos realizados en nuestro grupo, habíamos determinado que el Cu(I) es la especie activa en estos materiales, por lo que decidimos comparar por medidas de XPS la evolución de las especies de Cu a lo largo de la reacción para el material Cu-Mg/Al-4 y el material Fe-Cu-Mg/Al-4 (Figura 2). Los resultados revelaron que la presencia de Fe aumenta la concentración de la especie activa Cu(I) durante la reacción, permitiendo alcanzar mayores rendimientos a acetol. Por otro lado, también se estudió el efecto de los metales auxiliares en la resistencia a la transformación retro-topotáctica que conduciría a estos óxidos mixtos de vuelta a la estructura hidrotalcita, mucho menos activa que el óxido mixto correspondiente. Los análisis Rietveld revelaron que el Ga es capaz de aumentar significativamente la resistencia del material a este efecto memoria, convirtiéndose este metal en otro buen candidato a formar parte de un catalizador final con una combinación más diversa y optimizada de especies metálicas.

**Tabla 1.** Propiedades catalíticas de óxidos mixtos Metal-Cu-Mg-Al.

Catalizador	Conversión de glicerol (%Mol.)	Selectividad a acetol (%Mol.)
Mg/Al-4	8	42
10%Cu-Mg/Al-4	72	52
1.5%La-10%Cu-Mg/Al-4	70	41
1.5%Zn-10%Cu-Mg/Al-4	79	51
1.5%Co-10%Cu-Mg/Al-4	63	53
1.5%Ni-10%Cu-Mg/Al-4	82	52
1.5%Fe-10%Cu-Mg/Al-4	82	54
1.5%Ga-10%Cu-Mg/Al-4	79	51

Condiciones de reacción: alimentación=metanol/glicerol (90:10), flujo=2 mL/h, con 0.5 g de catalizador a  $240^\circ\text{C}$ , TOS = 9 h.



**Figura 1.** Evolución del CuI [XPS] y rendimiento a acetol.

### 4. Conclusiones

De los resultados obtenidos, se puede concluir que los óxidos mixtos de Cu-Mg-Al son catalizadores activos y selectivos para la deshidratación de glicerol a acetol, siendo el Cu esencial para la reacción. La adición de otros metales puede mejorar el rendimiento a acetol, siendo el Fe, por su interacción con el Cu y el Ga, por su resistencia al “efecto memoria” característico de estos materiales, los metales más promisorios. Actualmente, se están realizando estudios adicionales (mediante medidas de IR “in situ” con moléculas sonda) para determinar el efecto de los distintos metales auxiliares en la acidez-basicidad del material, con el fin de incorporar al óxido mixto Cu-Mg-Al las especies metálicas más adecuadas para maximizar conversión, selectividad y resistencia al agua.

### Referencias

- G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Chem. Rev. 106 (2006) 4044-4098.
- C. Chiu, M.A. Dasari, G.J. Suppes, W.R. Sutterlin, AIChE J. 52 (2006) 3543-3548
- R.L. Manfro, T.P. Pires, N.F. Ribeiro, M.M Souza, Catal. Sci. & Tech. 3 (2013) 1278-1287.
- J. Mazarío, M. Ventura, P. Concepción, M.E. Domine, (2019) [Enviado para su consideración en J. Catal.].
- M.J. Climent, A. Corma, P. De Frutos, S. Iborra, M. Noy, A. Velty, J. Catal. 269 (2010) 140-149.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.020

## Estructura jerarquizada en el límite inferior de la relación silicio/aluminio: ¿mesoporosidad en zeolita LSX?

I. Montes, J.M. Gómez\*, E. Díez, A. Rodríguez, A. Lorente

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España

\*Autor principal: [segojmgm@ucm.es](mailto:segojmgm@ucm.es)

### 1. Introducción

La mejora en la preparación de catalizadores, incluyendo su actividad y procesos de fabricación, es la base para el futuro desarrollo de nuevas tecnologías que permitan un cambio en los procesos conocidos. Con estos catalizadores mejorados será posible obtener los productos químicos deseados con una alta selectividad. Este hecho, abre un amplio abanico de posibilidades sobre nuevas aplicaciones de materiales conocidos, como la zeolita X, mediante cambios estructurales que aumentarán su uso. En este sentido, las estructuras jerárquicas han sido identificadas como la siguiente frontera en el diseño de materiales avanzados, convirtiéndose en un factor clave en el desarrollo de nuevas tecnologías. La síntesis de las zeolitas es uno de los campos en los que el desarrollo de las estructuras jerarquizadas está alcanzando un progreso extraordinario. Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos de suma importancia en catálisis, ya que son ampliamente utilizados en las industrias química y petroquímica. Sin embargo, las aplicaciones de las zeolitas dependen en gran medida de las limitaciones difusionales de los reactivos y/o productos a través de sus microporos. Por lo tanto, la obtención de zeolitas con porosidad jerarquizada sigue siendo un reto para los científicos, ya que estos materiales deben presentar las propiedades de las zeolitas sin que la porosidad adicional implique una pérdida de la estructura microporosa<sup>2</sup>. La presencia de una red mesoporosa adicional mejora el acceso de los reactivos a los centros activos, aumentando la velocidad de reacción sin limitaciones difusionales, mejorando la selectividad, y reduciendo la desactivación, ya que la posibilidad de coquización será menor<sup>2</sup>. En el presente trabajo se consiguió preparar una zeolita X de baja relación molar silicio/aluminio, hasta la unidad, con porosidad jerarquizada que ha mostrado actividad en la desoxigenación de ácido oleico mejorando la selectividad hacia bio-hidrocarburos C17.

### 2. Experimental

La síntesis hidrotermal de zeolita LSX se llevó a cabo siguiendo el método descrito previamente<sup>3</sup>. Para obtener la mesoporosidad en la zeolita se empleó como plantilla el dodecilmecenosulfonato de sodio (SDBS, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NaO<sub>3</sub>S). Las principales variables estudiadas en la síntesis fueron el tiempo y la temperatura de envejecimiento/cristalización, la concentración de surfactante y la eliminación de este por calcinación. Los aluminosilicatos obtenidos se caracterizaron por diferentes técnicas: DRX, FRX, RMN de silicio 29 y aluminio 27, isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196°C, Microscopía Electrónica de Barrido, etc.

### 3. Resultados y discusión

Las propiedades estructurales de las zeolitas X sintetizadas sin surfactante (LSX) y con surfactante sin calcinar (MLSX) y calcinada (MLSXC) se presentan en la tabla 1. Las diferentes condiciones de síntesis no afectaron a la relación silicio/aluminio calculada a partir de los resultados de FRX. Se observó una disminución de la superficie específica y un aumento del volumen de mesoporo debido a la eliminación del surfactante. Los espectros de RMN (no mostrados) de <sup>29</sup>Si mostraron la presencia de un único pico asociado a los enlaces Q<sup>4</sup>(4Al) con un hombro en la muestra MLSXC asignado a enlaces Q<sup>4</sup>(3Al) que supone un ligero aumento en la relación Si/Al de 1,02 a 1,08. A pesar de ello la relación Si/Al sigue estando muy próxima a la unidad para las

muestras mesoporosas. La figura 1 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196°C normalizadas y la distribución de tamaños de poros. Las isothermas muestran la forma típica de un material microporoso (LSX), con una subida brusca a bajas presiones relativas seguida de una meseta, mientras que la zeolita mesoporosa (MLSX y MLSXC) muestra una subida continuada desde bajas presiones relativas, siendo esta más acusada en la zeolita calcinada. La distribución de tamaños de poros presenta una distribución amplia con un máximo centrado a 300Å en la zeolita MLSX y un nuevo máximo a 80 Å en la misma zeolita después de la eliminación del surfactante (MLSXC). Este aumento de la mesoporosidad en las zeolitas va acompañada de una reducción en la cristalinidad. La Figura 2 muestra las microfotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las zeolitas LSX y MLSXC donde se puede apreciar la presencia de “puntos” negros sobre la superficie de la zeolita mesoporosa asignados a la aparición de poros o cavidades debido a la eliminación del surfactante cuyo tamaño es variable.

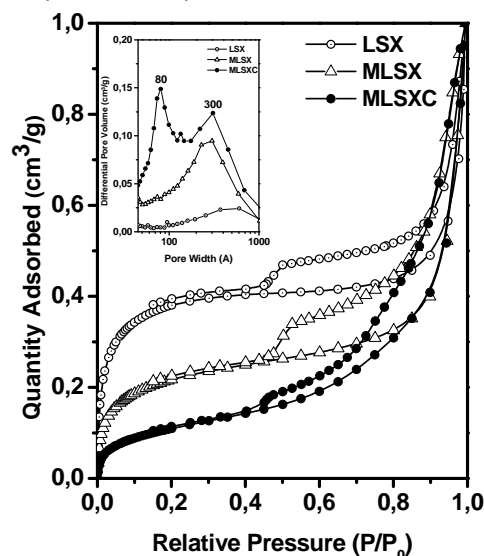
Estas zeolitas han mostrado una interesante actividad catalítica en reacciones de desoxigenación de ácidos grasos, como el ácido oleico, reduciendo la formación de aromáticos y mejorando la selectividad hacia biohidrocarburos, especialmente C17.

**Tabla 1.** Características estructurales y de composición de las zeolitas LSX sin y con porosidad jerarquizada.

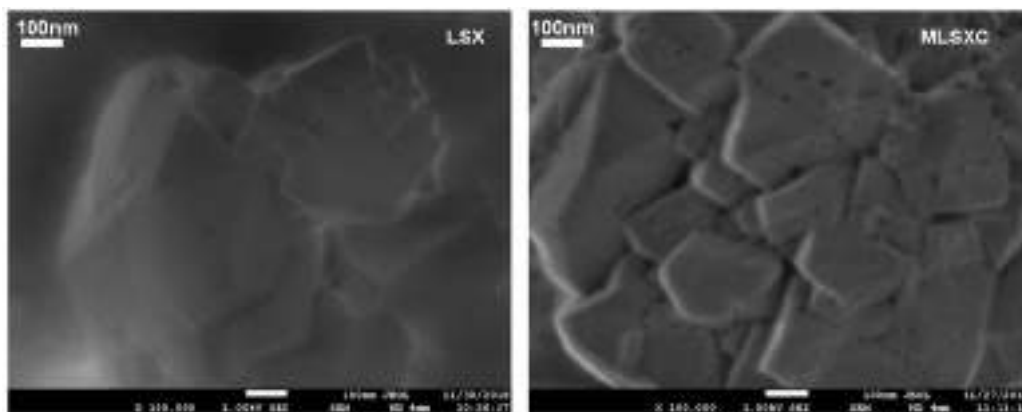
	LSX	MLSX	MLSXC <sup>b</sup>
Si/Al (molar) <sup>a</sup>	1,10	1,12	1,10
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	745	680	324
V <sub>poro</sub> (m <sup>3</sup> /g)	0,266	0,336	0,246
V <sub>mesoporo</sub> (m <sup>3</sup> /g)	0,037	0,100	0,140

<sup>a</sup> Calculado por FRX.

<sup>b</sup> Calcinación: 6 horas hasta 500°C y 45 min a 550°C.



**Figura 1.** Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y distribución de tamaño de poros de las zeolitas LSX y MLSX,



**Figura 2.** Microfotografía SEM de la zeolita LSX y MLSXC.

#### 4. Conclusiones

Es posible sintetizar zeolita X de relación molar Si/Al cercana a la unidad (límite inferior propuesto en la regla de Löwenstein) con porosidad jerarquizada empleando dodecil-bencilsulfonato de sodio como plantilla blanda. La eliminación de la plantilla por calcinación genera la aparición de mesoporos centrados a 80Å.

#### Referencias

1. A. Feliczak-Guzik, Microporous Mesoporous Mater. 259 (2018) 33-45.
2. P. Sazana, J. Pastvova, D. Kaucky, J. Moravkova, J. Rathousky, I. Jakubec, g. Sadovska J. Catal. 364 (2018) 262-270
3. J.M. Gómez, E. Díez, A. Rodríguez, M. Calvo, Microporous Mesoporous Mater. 270 (2018) 220-226.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.021

## **Obtención de catalizadores ácidos, a partir de hueso de aceituna, para su aplicación en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol**

**R. Estevez, L.M. Aguado-Deblas\*, D. Luna, Á. Caballero, F. M. Bautista**

*Departamento Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeIA3. Edificio Marie Curie, E 14014 Córdoba, España.*

*\*e-mail: q12agdel@uco.es*

### **1. Introducción**

Actualmente, España es el principal productor de aceite de oliva del mundo. De hecho, en la campaña de 2016/2017, produjo 1.3 millones de toneladas de aceite, de las cuáles, 1.1 millones fueron producidas en Andalucía. El hueso de aceituna es el residuo sólido más importante derivado de la industria olivarera, produciéndose, en Andalucía, alrededor de 370.000 tn/campaña de hueso triturado, procedente de la obtención de aceite y unas 22.500 tn/campaña de hueso entero de la industria de aderezo.<sup>1</sup> Este hueso de aceituna se emplea en su mayoría para producir energía eléctrica o calor mediante su combustión, así como para preparar carbón activo. Sin embargo, en las últimas décadas, han surgido otras alternativas para el empleo de dichos huesos de aceituna, como la obtención de carbones bien para ser empleados como adsorbentes de contaminantes, o bien como catalizadores. Siguiendo esta última línea, en este trabajo se han sintetizado una serie de carbones sulfonados para ser empleados como catalizadores en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-butanol. El interés de esta reacción radica en la obtención de los diéteres (DTBGs) y el triéter (TTBG) de la glicerina, conocidos como h-GTBE, que al añadirse en un porcentaje del 30-40% sobre el diésel, disminuyen la emisión de partículas como hidrocarburos, CO, etc.

### **2. Experimental**

Los carbones han sido obtenidos por carbonización del hueso de aceituna en un horno tubular con atmósfera de nitrógeno a 900 °C. Previo a su carbonización, el hueso ha sido triturado, lavado con agua y secado en estufa. Para la sulfonación del carbón se ha empleado ácido sulfúrico cc, a 100 °C, durante diferentes tiempos (0.5, 2 y 5 h), empleando dos métodos de calefacción, convencional y por microondas. Los catalizadores se nombrarán como OC(x)T siendo x el tiempo y T la temperatura empleados para la sulfonación. En los sulfonados empleando microondas, Mw aparece al final del nombre. Tras el tratamiento de sulfonación, los carbones se lavan con agua, hasta que el pH del agua es de 6.5-7 y se secan en estufa a 120 °C durante 24 h. Los sólidos se han caracterizado por diferentes técnicas; difracción de rayos X, adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, análisis elemental de S y XPS. La acidez se ha calculado a partir de la cantidad de azufre obtenida por análisis elemental, considerando que todo el azufre se encuentra en forma de grupo sulfónico. Además, la acidez se ha calculado también por valoración ácido-base, empleando fenolftaleína como indicador. La reacción de eterificación se ha llevado a cabo en un microondas de la marca CEM en modo Discover (presión autógena) en las siguientes condiciones: 75 °C; 5% peso de catalizador referido al peso inicial de glicerina, 15 min y relación 4:1 TB/G. La cuantificación se ha llevado a cabo por "GC-FID" empleando p-clorotolueno como estándar interno.

### **3. Resultados y discusión**

Todos los sólidos presentaron un carácter amorfo y superficies inferiores a los 13 m<sup>2</sup>/g, lo que es lógico ya que no se llevó a cabo ningún método de activación del carbón. En la Tabla 1, se puede ver la cantidad de azufre presente en los diferentes sólidos, obtenido por análisis elemental así como la acidez medida por

valoración ( $\text{mmol H}^+/\text{g}$ ). En general, se puede ver como la acidez obtenida por valoración es superior al contenido de S obtenido por análisis elemental, dado que con la valoración también se obtiene la acidez debida a los grupos COOH y, en menor medida, la debida a los grupos fenoles presentes. Además, por XPS se ha comprobado que todo el azufre se encuentra en estado de oxidación +6, banda a 169 eV, correspondiente a azufre en forma de sulfónico. Asimismo, para el mismo tiempo de sulfonación, empleando microondas se incorpora en torno a un 10% más de azufre en los carbones, excepto para un tiempo de 30 minutos, en el que el carbón sulfonado empleando calefacción convencional incorpora una tercera parte que el sulfonado por microondas. Este hecho es indicativo de que, empleando microondas, el tiempo necesario para llevar a cabo la sulfonación es inferior que empleando calefacción convencional.

**Tabla 1.** Análisis elemental de C y S, acidez y actividad catalítica de los diferentes carbones sulfonados.

Catalizador	Análisis Elemental		Acidez		Actividad Catalítica	
	C (%)	S (%)	$\text{mmol SO}_3\text{H}/\text{g}^{\text{a}}$	$\text{mmol H}^+/\text{g}^{\text{b}}$	$X_{\text{G}}$ (%)	$S_{\text{h-GTBE}}$ (%)
OC	65.8	0.0	0.0	0.05	-	-
OC(0.5)100	61.8	1.3	0.4	0.7	31	18
OC(0.5)100Mw	60.4	3.7	1.1	1.2	77	28
OC(2)100	57.6	3.5	1.1	1.4	82	27
OC(2)100Mw	59.2	3.9	1.2	1.5	84	26
OC(5)100	56.8	3.4	1.1	1.5	70	23
OC(5)100Mw	57.5	4.1	1.3	1.6	74	27

a) Acidez calculada a partir del contenido de azufre medido por análisis elemental.

b) Acidez obtenida por valoración ácido-base.

En cuanto a los resultados obtenidos en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol, con todos los carbones sulfonados se obtienen resultados similares de conversión (70-80%) y selectividad a los productos de interés (23-27%), excepto para el OC(0.5)100, que exhibió peores resultados de conversión y selectividad, 31 y 18%, respectivamente. Esto se puede explicar en base a la menor acidez que exhibe dicho carbón. Estos resultados, además, son similares a otros reportados en bibliografía, que emplean carbones sulfonados similares, obtenidos a partir de residuos de biomasa.<sup>2,3</sup>

#### 4. Conclusiones

Se han preparado diferentes carbones sulfonados a partir de hueso de aceituna para su empleo en la reacción de eterificación de glicerina con tert-butanol. El empleo de microondas durante el proceso de sulfonación permite acortar el tiempo necesario para conseguir la máxima incorporación de azufre. En general, se han obtenido buenos resultados de conversión de glicerina, comparables a los reportados en bibliografía con otros carbones obtenidos a partir de otras materias primas.

#### Referencias

1. A.E. Agency, (2017) <https://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/es/documentacion/tipo-de-documento/informes-y-estudios/la-biomasa-en-andalucia>.
2. M. Gonçalves, M. Mantovani, W.A. Carvalho, R. Rodrigues, D. Mandelli, J.S. Albero, Chem. Eng. J. 256 (2014) 468-474.
3. M. Gonçalves, F.C. Soler, N. Isoda, W.A. Carvalho, D. Mandelli, J. Sepúlveda, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 60 (2016) 294-301.

#### Agradecimientos

MICINN (ENE 2016-81013-R).



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.022

## Synthesis of Carbon Nanotube Fibers (CNTs) by Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition (FC-CVD)

Arévalo Nogales, Luis<sup>1\*</sup>

Vilatela García, Juan José<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Multifunctional Nanocomposites Group, IMDEA Materials Institute, Madrid, Spain

\*Autor principal: [luis.arevalo@imdea.org](mailto:luis.arevalo@imdea.org)

### 1. Introduction

Since the discovery and naming of CNTs performed by Sumio Iijima in 1991, the research on these allotropes of carbon has increased significantly, principally owing to their outstanding mechanical, thermal and electrical properties. Among the different synthesis methods for CNTs, FC-CVD has demonstrated several key advantages, including the capability of obtaining macroscopic fibers of CNTs in a continuous operational mode, and the possibility of tuning the morphology and properties of CNTs (number of walls, chirality...) by adjusting different synthesis parameters. The present work discusses the role of the reactor's chemical composition in the catalytic reaction, and the influence of different carbon sources in the final properties of the CNT fibers obtained.

### 2. Experimental

CNT fibers are synthesized in a vertical tubular furnace by chemical vapor deposition, in gas phase and in the presence of floating catalyst. The catalytic reaction is performed in a reducing hydrogen atmosphere at 1250°C. The reactor's tubes are made of mullite (62.6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35.2% Si) or alumina (100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Precursors' feedstock is composed by a C source, an Fe source which acts as catalyst, and a S source that acts as promoter. In the present case of study, C sources are butanol and toluene, Fe source is ferrocene, and S source is thiophene, and they are inserted in liquid phase form the reactor's upper side, at different flow rates (1.5-5.0 ml/h) alongside a carrier hydrogen gas flow (10-50 ml/min) and a main hydrogen gas flow (1.0-1.5 l/min). The obtained CNT fibers are directly spun from the lower side of the reactor at different spinning rates (5-30 m/min). Figure 1 shows the schematic set up of the FC-CVD reactor.

CNTs characterization is performed by means of different techniques. Raman spectra provides information of the number of walls, grade of graphitization and electrical behavior of CNTs. SEM images offer information regarding their morphology.

### 3. Results and discussion

Carbon yields at same synthesis conditions and different reactor tubes present substantial differences, as Figure 2 shows. The final CNTs properties doesn't seem to be affected by the use of mullite or alumina tubes. Both properties and carbon yields of CNTs are substantially affected by the use of different carbon sources. Toluene presents higher carbon yields (Figure 2), and SEM images show less impurities in toluene samples when compared with butanol ones (Figure 3a). Raman spectroscopy shows that toluene based CNTs have very low D/G ratios and present RBM peaks at 50-300 cm<sup>-1</sup> associated with the presence of single wall CNTs (SWCNT), while butanol based CNTs present higher D/G ratios and no RBM signals (Figure 3b).

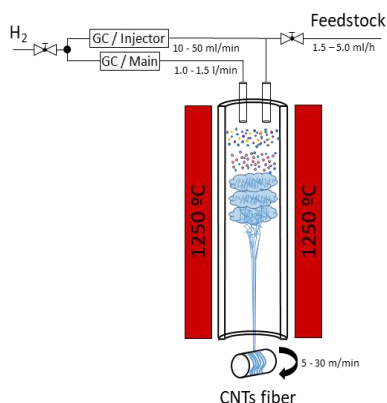


Figure 1. FC-CVD reactor experimental set up

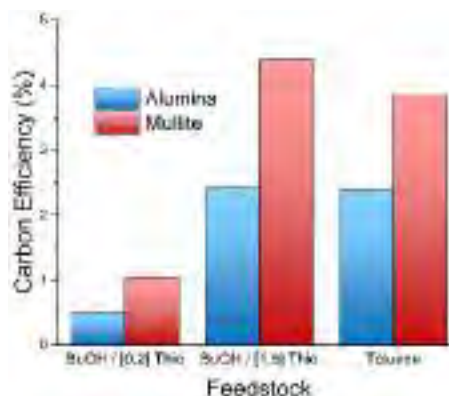


Figure 2. Carbon efficiencies when using different reactor tubes and C sources.

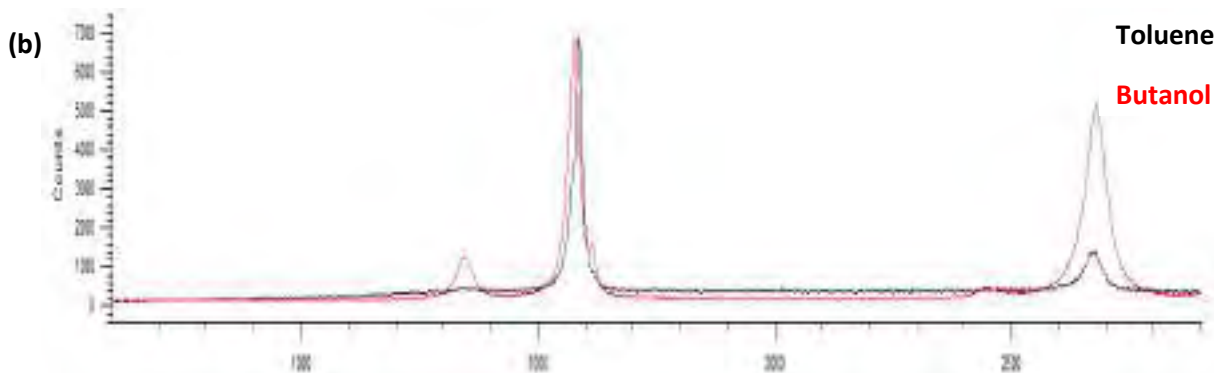
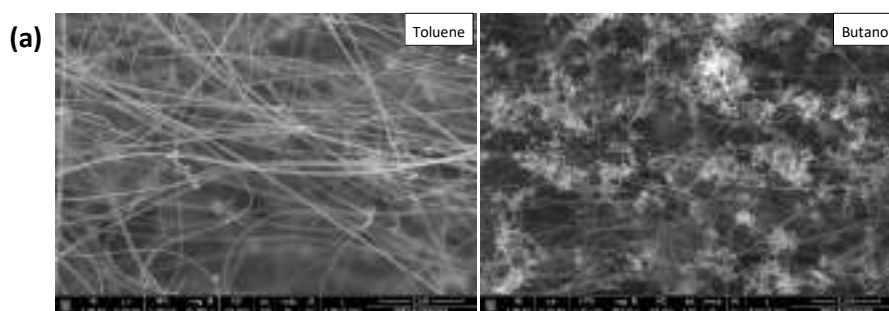


Figure 3. (a) SEM micrographs of butanol and toluene based CNTs. (b) Raman spectra of butanol and toluene based CNTs.

#### 4. Conclusions

The nature and chemical composition of the furnace tube plays an important role during the synthesis of CNTs, and it is believed that the presence of silicon in the tube's composition helps in the thermal decomposition process of the carbon source, increasing the carbon yield in the subsequent catalytic reaction [1].

The carbon source plays a crucial role in the whole process, as it determines the synthesis conditions and the final properties of the CNTs. For further experiment lines, it is necessary to determine which intermediate species are present in the reactor's tube at the moment of the catalytic reaction and establish a relationship between their presence and the final properties of the synthesized CNTs.

#### References

1. X. Rodiles, V. Reguero, M. Vila, B. Alemán, L. Arévalo, F. Fresno, V. de la Peña, and J.J. Vilatela. Carbon nanotube synthesis and spinning as macroscopic fibers assisted by the ceramic reactor tube. *Top. Catal.* 57 (2014) 1234-5678.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.023

## Modelado cinético de la oligomerización de 1-buteno a combustibles sobre un catalizador de zeolita HZSM-5

Marta Díaz, Eva Epelde\*, Ainara Ateka, Andrés T. Aguayo, Javier Bilbao

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apartado 644, 48080, Bilbao, España  
[\\*eva.epelde@ehu.eus](mailto:eva.epelde@ehu.eus)

### 1. Introducción

La disponibilidad de combustibles se enfrenta a varios retos por el agotamiento de los hidrocarburos fósiles, las fluctuaciones de la demanda y los efectos medioambientales derivados de las emisiones. La oligomerización de olefinas ligeras, derivadas de unidades de refinería (FCC) y especialmente las obtenidas a partir de fuentes alternativas (biomasa, plásticos, CO<sub>2</sub>)<sup>1</sup>, mediante los procesos MTO (desde metanol) y DTO (desde DME), se presenta como una atractiva alternativa para la obtención de hidrocarburos con puntos de ebullición y composición adecuadas para su incorporación a los *pools* de gasolina (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>), jet fuel (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>) y diésel (C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>).

Los zeotipos más utilizados en procesos de oligomerización pueden clasificarse atendiendo a su estructura uni-, bi- o tri-direccional (1D, 2D y 3D, respectivamente) y a su tamaño de poro (12, 10 y 8 miembros de anillos)<sup>2</sup>. La zeolita HZSM-5 (3D, MFI) aplicada industrialmente en los procesos MOGD y COD, es considerada como uno de los catalizadores con mejores perspectivas de mejora para esta reacción<sup>2</sup>. La oligomerización de olefinas ligeras sobre catalizadores ácidos tiene lugar mediante un complejo mecanismo carbocatiónico en el que además de las reacciones principales de oligomerización se producen reacciones secundarias de interconversión de olefinas, craqueo, ciclación y transferencia de hidrógeno<sup>3</sup>.

Los estudios de simulación y modelado cinético disponibles en bibliografía son cualitativos y aproximados, y no tienen en cuenta importantes fenómenos como la desactivación del catalizador y la condensación de componentes. En este trabajo se ha propuesto un original modelo cinético, para predecir la distribución de productos, tanto a tiempo cero como con el tiempo de reacción, en un amplio intervalo de condiciones (150-350 °C, 1.5-40 bar) y considerando la condensación de los oligómeros pesados.

### 2. Experimental

Se ha utilizado un catalizador de zeolita HZSM-5 (*Zeolyst*, relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30) aglomerado con pseudoboehmita (32%) y α-alúmina (18%) que le confieren una matriz mesoporosa con una elevada resistencia mecánica y estabilidad hidrotérmica.

Los experimentos se han realizado en un reactor de lecho fijo Microactivity Reference (PID), conectado en línea a un micro-cromatógrafo de gases Agilent 3000A, que dispone de 4 módulos (MS5A, PPQ, Alumina, OV1) para la identificación de los productos gaseosos. Los productos líquidos se han analizado por FID y GC×GC, y destilación simulada (SIMDIS) para cuantificar el contenido de combustibles (gasolina, jet fuel y diesel). Las condiciones de operación han sido: 1.5-40 bar, 175-325 °C; tiempo espacial, 0.5-10 g<sub>catalizador</sub> h mol<sub>C</sub><sup>-1</sup>; fracción molar de 1-buteno, 0.25-1.0 (diluyendo el 1-buteno en He); tiempo de reacción, 10-20 h.

La metodología para el modelado cinético se basa en la propuesta por Cordero-Lanzac y cols.<sup>4</sup>, considerando conjuntamente en el cálculo la desactivación del catalizador y los datos a tiempo cero. Para la resolución de las ecuaciones de conservación se ha supuesto flujo de pistón del gas y régimen isoterma. Los programas de cálculo se han desarrollado en MATLAB y los parámetros cinéticos de mejor ajuste (constantes cinéticas y energías de activación) se han calculado ajustando los resultados experimentales de la fracción molar de los diferentes productos. En el cálculo se ha tenido en cuenta la condensación (mediante la termodinámica de equilibrio G-L) y que los componentes reactivos son los que están en fase gas.

### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra el esquema de reacción básico utilizado en el modelado, considerando individualmente los oligómeros principales y agrupando el resto de oligómeros. En la Figura 2 se muestra la bondad del ajuste y en la Figura 3 los resultados de simulación del reactor, de evolución con el tiempo espacial ( $g_{\text{catalizador}} \text{ h mol C}^{-1}$ ) y con el tiempo (h) de las fracciones molares en el gas (a) y en el líquido (b) de los *lumps* principales, para unas condiciones de reacción.

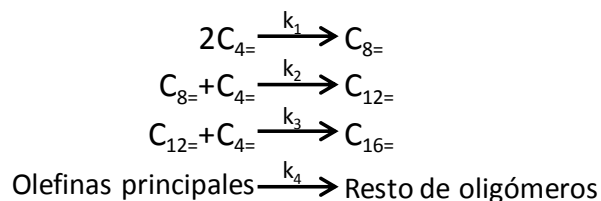


Figura 1. Esquema de reacción básico.

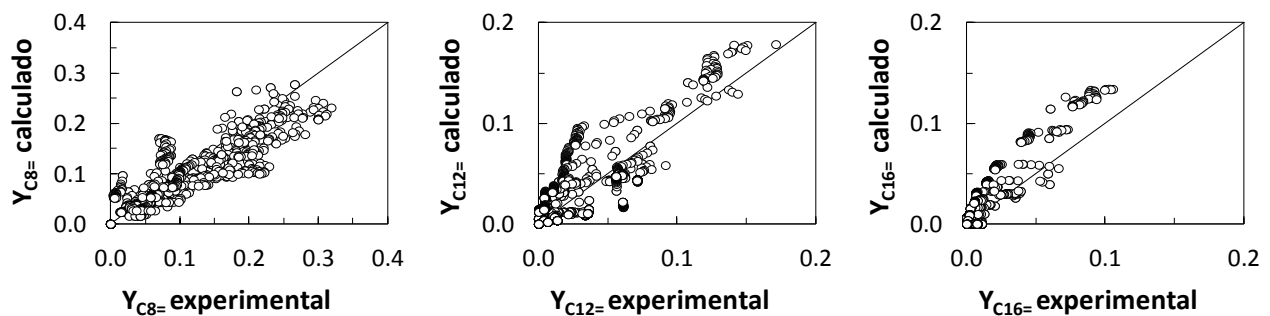


Figura 2. Ajuste del modelo cinético a los resultados experimentales.

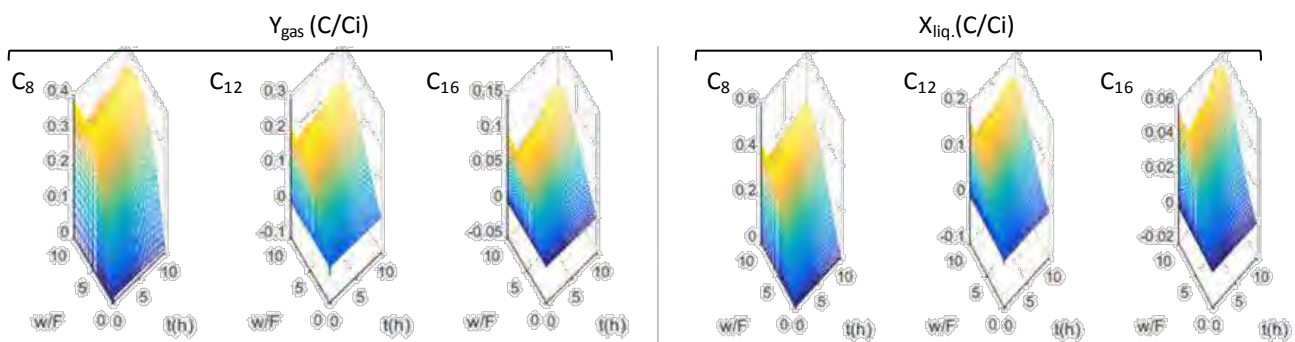


Figura 3. Evolución en el reactor de las fracciones molares de los productos principales. 200 °C, 40 bar.

### 4. Conclusiones

El modelo cinético propuesto para la oligomerización de 1-buteno con un catalizador de zeolita HZSM-5, supone un avance respecto a la bibliografía, al considerar aspectos reales como la desactivación del catalizador y la condensación de oligómeros. En consecuencia, el modelo es adecuado para simular el proceso en reactor de lecho fijo, y predecir la evolución de la composición con la posición en el reactor y con el tiempo, en un amplio intervalo de condiciones de operación.

### Referencias

1. V. Blay, E. Epelde, R. Miravalles, L.A. Perea, Catal. Rev. Sci. Eng. 60 (2018) 278-335.
2. C.P. Nicholas, Appl. Catal. A. Gen. 543 (2017) 82-97.
3. A.F. Silva, A. Fernandes, M. M. Antunes, P. Nieves, S.M. Rocha, M.F. Ribeiro, M. Pilinger, J. Ribeiro et al., Fuel 209 (2017) 371-382.
4. T. Cordero-Lanzac, A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, P. Castaño, J. Bilbao, Chem. Eng. J. 331 (2018) 818-830.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.024

## Structure-activity relationships of Cu-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the furfural transformation into 2-methylfuran

Alberto Barranca\*, Pedro Luis Arias, Iker Agirrezabal, Inaki Gandarias

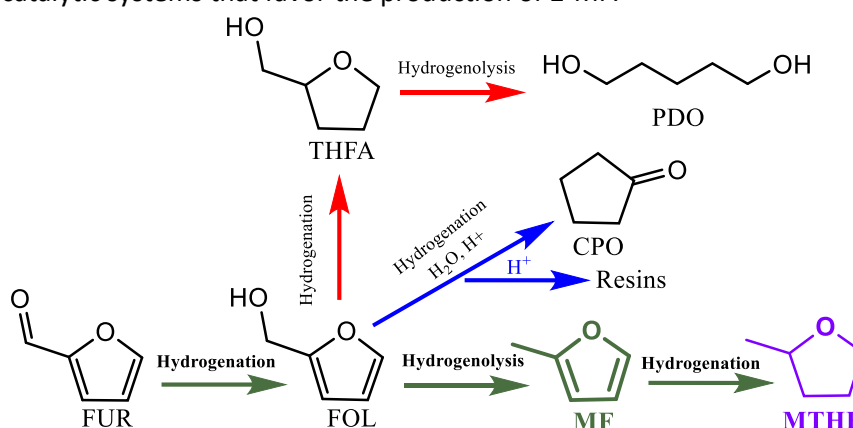
Departamento de ingeniería química y del medio ambiente, Escuela de Ingeniería de Bilbao, Universidad del País Vasco (UPV/EHU) Bilbao, España.

\*Autor principal: [albertojesus.barranca@ehu.eus](mailto:albertojesus.barranca@ehu.eus)

### 1. Introduction

Lignocellulosic biomass is one of the main feedstock to achieve a technologically advanced chemical industry sustainable with the environment. Furfural (FUR), obtained from the hemicellulosic fraction, is a promising building block due to the wide array of chemicals that can be derived from it (Dutta, De, Saha, & Alam, 2012). For instance, the FUR hydrogenation (Scheme 1) can lead to 2-methylfuran (2-MF), which is a promising fuel additive that can be blended with gasoline in concentrations up to 20 vol%.

Different catalytic systems have been studied for the selective transformation of FUR into 2-MF. From a techno-economic point of view, those catalysts using non-noble metals present a higher future industrial applicability. In this regard, bimetallic Cu-Co catalysts have shown high activity towards the hydrogenolysis of the C-O bond, that leads to 2-MF, and a low furan ring hydrogenation activity, that leads to THFA (Gandarias, García-Fernández, Obregón, Agirrezabal-Telleria, & Arias, 2018). Nonetheless, there is still a lack of knowledge regarding the nature of the active sites and the influence of the Cu-Co interactions. In this work, we study the structure-activity relationship of Cu-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, in order to rationally design bimetallic catalytic systems that favor the production of 2-MF.



Scheme 1. Furfural hydrogenation reaction mechanism.

### 2. Experimental

Cu-Co monometallic and bimetallic catalysts were prepared by wet co-impregnation and sequential impregnation protocols using as metal precursors Alfa Aesar Copper (II) nitrate (hemi-pentahydrate) 98% and Quimivita Cobalt chloride 99% supported on Aluminium oxide,  $\gamma$ -phase, 1/8" in pellets format. Reactions essays were carried out in Hastelloy batch reactors under magnetic stirring at controlled temperature and pressure in liquid phase. Characterization techniques employed were XRD, ICP-OES, TEM, STEM, EDX and XRD to try establishing the relation between Cu-Co structures and activity.

### 3. Results and discussion

First, the activity of a series of Cu-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by co-impregnation, (Cu:Co 0.5, 1 and 2) was compared to the monometallic counterparts. All the bimetallic catalysts showed higher 2-MF productivity than the monometallic ones. The best results (85% 2-MF yield at 210 min, 180 °C and 30 bar H<sub>2</sub>) were obtained with the equimolar Cu:Co ratio. A clear Cu-Co alloy phase was not observed in the XRD results of the three bimetallic systems, although a distortion in the Co cubic phase points to a partial substitution with Cu cubic. These results were confirmed by the STEM images (Figure 1), which revealed a close proximity between Cu and Co, as both metals were present in the same particles (EDX results). On a quantitative level, we tried to quantify these interactions by the analysis of the hydrogen consumption from TPR profiles. For the bimetallic catalysts, a hydrogen consumption peak appeared at temperature near 485 K. This peak was assigned to the reduction of Co highly interacting with Cu (Fierro, Lo Jacono, Inversi, Dragone, & Porta, 2000). A direct relationship was established between the hydrogen consumption related to this peak and the 2-MF yield. These highlight the relevance of promoting the Cu-Co interactions for designing catalysts with high activity towards 2-MF.

Next, different strategies were tested in order to promote the interactions of equimolar Cu-Co catalysts: i) modifying the total metal content, ii) modifying the impregnation order of the metals (Co@Cu and Cu@Co), and suppressing the iii) intermediate calcination step. The structure activity results confirmed the previous findings. Among the three strategies, the Cu-Co interactions were only promoted by modifying the impregnation order, as observed by quantitative TPR results and STEM images. As expected, the catalyst showing the highest bimetallic interaction was also the most active towards 2-MF.

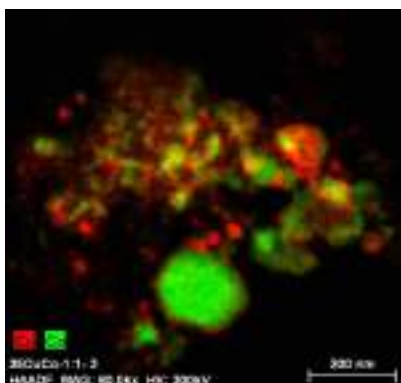


Figure 1. STEM images of reduced 35 Cu-Co 1:1

### 4. Conclusions

The activity of the Cu-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic system towards 2-MF strongly depends on the Cu:Co molar ratio. With the optimum molar ratio of one, the interactions between Cu-Co particles were maximized. By modifying the impregnation order, it was possible to further promote the interactions between Cu and Co. This led to a rationally designed catalysts showing high activity and selectivity towards 2-MF.

### References

- Dutta, S., De, S., Saha, B., & Alam, M. I. (2012). Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. *Catalysis Science and Technology*, 2(10), 2025–2036. <https://doi.org/10.1039/c2cy20235b>
- Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversi, M., Dragone, R., & Porta, P. (2000). TPR and XPS study of cobalt-copper mixed oxide catalysts: Evidence of a strong Co-Cu interaction. *Topics in Catalysis*, 10(1–2), 39–48. <https://doi.org/10.1023/A:1019151731177>
- Gandarias, I., García-Fernández, S., Obregón, I., Agirrezabal-Telleria, I., & Arias, P. L. (2018). Production of 2-methylfuran from biomass through an integrated biorefinery approach. *Fuel Processing Technology*, 178(June), 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.037>

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.025

## Diseño de sitios activos en catalizadores de Ni-CeO<sub>2</sub> para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>

**A. Cárdenas-Arenas<sup>1\*</sup>, E. Bailón-García<sup>1</sup>, A. Davó- Quiñonero<sup>1</sup>, D. Lozano-Castelló<sup>1</sup>, A. Bueno López<sup>1</sup>, A. Quindimil<sup>2</sup>, B. Pereda-Ayo<sup>2</sup>, J. A. González-Marcos<sup>2</sup>, J. R. González-Velasco<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco, Bilbao, España

\*Autor principal: [andrea.cardenas@ua.es](mailto:andrea.cardenas@ua.es)

### 1. Introducción

La quema de combustibles fósiles ha provocado un incremento en los niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, contribuyendo al calentamiento global y la acidificación de los océanos. Esto ha impulsado el interés en la búsqueda de fuentes de energía alternativas limpias y sostenibles, así como métodos de transformación de CO<sub>2</sub>. La conversión catalítica de CO<sub>2</sub> en metano es una estrategia interesante con un efecto positivo en ambos sentidos, ya que el metano producido puede inyectarse directamente en la red existente de tuberías de gas natural y usarse como combustible limpio en un ciclo C-neutro sostenible.

Entre diversas opciones estudiadas, los catalizadores de Ni soportados en CeO<sub>2</sub> poseen unas propiedades excelentes en esta aplicación. En estos materiales, la reducción catalítica de CO<sub>2</sub> requiere la presencia de dos sitios activos: Ni en íntimo contacto con el CeO<sub>2</sub> que se encarga de la disociación del CO<sub>2</sub> y un sitio metálico reducido que sea capaz de disociar H<sub>2</sub><sup>1</sup>. En este trabajo se varió la proporción de cada centro activo mediante la modificación de la interacción de Ni con el soporte de CeO<sub>2</sub> y se estudió y analizó la influencia de esta proporción en la reacción de metanación del CO<sub>2</sub>. Esta interacción ha sido modificada por el método de incorporación de Ni y controlando la superficie del soporte CeO<sub>2</sub>.

### 2. Experimental

El soporte de CeO<sub>2</sub> se ha preparado con estructura no controlada mediante calcinación del citrato precursor (Ref) y con macroporos ordenados (3DOM) empleando un sólido plantilla de polimetilmetacrilato. El níquel (8.5% en peso) se incorporó de tres formas en los catalizadores 3DOM: por co-impregnación de los precursores de Ce y Ni en el sólido plantilla (Ni-Ce-3DOM), por impregnación sucesiva primero del precursor de Ni y después de Ce en el sólido plantilla (CeO<sub>2</sub>/Ni-3DOM), y por impregnación del precursor de níquel en CeO<sub>2</sub>-3DOM previamente sintetizada (Ni/CeO<sub>2</sub>-3DOM). Los materiales con estructura no controlada (Ref) también se prepararon mediante co-precipitación (Ni-Ce-ref) e impregnación del precursor de níquel en CeO<sub>2</sub>-ref previamente sintetizada (Ni/CeO<sub>2</sub>-Ref).

Los catalizadores han sido caracterizados utilizando diversas técnicas ampliamente utilizadas en esta área de investigación. Además, se ha estudiado la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

### 3. Resultados y discusión

Se obtuvieron estructuras 3DOM bien definidas en todos los casos. La presencia de Ni durante la formación de la estructura 3DOM mejora la definición de la estructura (Figura 1) y afecta la cristalinidad y la reducibilidad de la fase de CeO<sub>2</sub>.

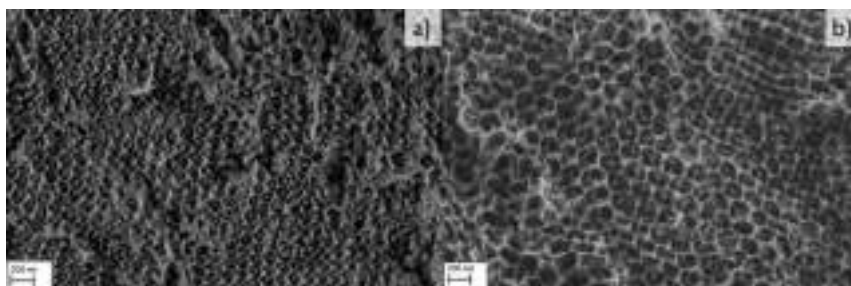


Figura 1. Imágenes SEM de a) Ni/CeO<sub>2</sub>-3DOM y b) CeO<sub>2</sub>/Ni-3DOM.

Mediante XPS y RTP-H<sub>2</sub> se observó que la proporción de Ni superficial en contacto íntimo con CeO<sub>2</sub> y la reducibilidad de la superficie de CeO<sub>2</sub> y de níquel dependen del método de incorporación de Ni. Por ejemplo, la adición de Ni antes de la síntesis de la estructura de CeO<sub>2</sub> (Ni-Ce 3DOM y CeO<sub>2</sub>/Ni-3DOM) genera una alta proporción de Ni en contacto íntimo con el soporte, y esto genera una gran cantidad de sitios activos para la disociación de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, si el níquel se incorpora en el soporte CeO<sub>2</sub>-3DOM previamente sintetizado, el contacto metal-soporte es malo y el níquel se reduce con mucha facilidad, fomentándose la formación de sitios para la disociación de H<sub>2</sub>. En el conjunto de catalizadores preparados hay materiales con diferente proporción de sitios activos para la disociación de CO<sub>2</sub> y sitios para disociar H<sub>2</sub>, y se ha observado que la conversión máxima de CO<sub>2</sub> se produce cuando hay 30% de Ni superficial para la disociación de H<sub>2</sub> y 70% de Ni en contacto íntimo con CeO<sub>2</sub> para la disociación de CO<sub>2</sub> (Figura 2a). Al aumentar el Ni en contacto íntimo con el soporte se mejora la disociación de CO<sub>2</sub>, pero se interfiere en la disociación y la transferencia de H<sub>2</sub> y, como consecuencia, se obtiene CO como producto principal de la reducción (Figura 2b; catalizador CeO<sub>2</sub>/Ni-3DOM).

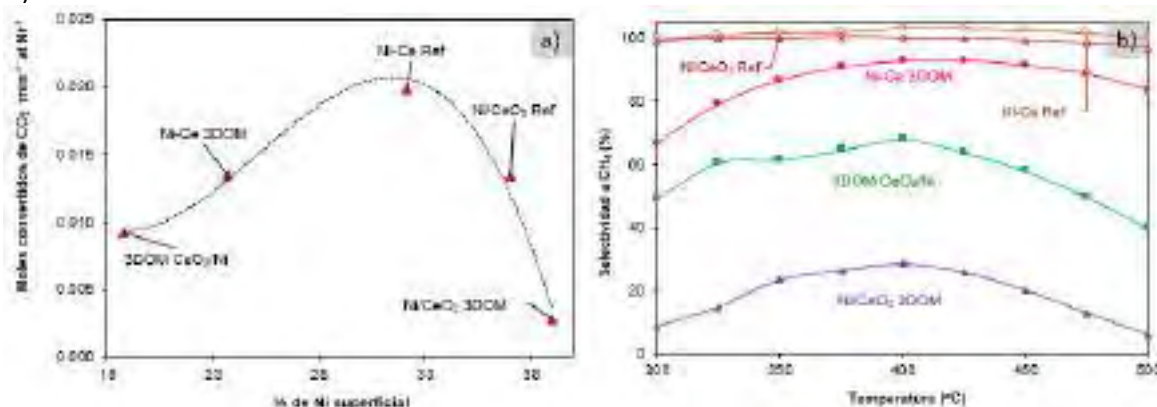


Figura 2. a) Relación entre la actividad por sitios activos superficiales y la proporción de especies de Ni superficial y b) selectividad a CH<sub>4</sub>.

#### 4. Conclusiones

La naturaleza de las especies de níquel presentes en los catalizadores Ni-CeO<sub>2</sub> depende en gran medida del método de síntesis. La proporción de especies de Ni superficial y Ni en íntimo contacto con CeO<sub>2</sub> varían en función del método de incorporación del mismo. La máxima actividad catalítica en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> se obtiene cuando hay una proporción óptima entre el número de centros activos para la disociación y transferencia de H<sub>2</sub>, y el número de centros activos para la disociación de CO<sub>2</sub>.

#### Referencias

1. V. Alcalde-Santiago, A. Davó-Quiñonero, D. Lozano-Castelló, A. Quindimil, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco, A. Bueno-Lopez, Chem. Cat. Chem. 10 (2018) 1-11.

#### Agradecimientos

General. Valenciana (PROMETEO/2018/076, GRISOLIAP/2017/185), Mineco (CTQ2015-67597-C2-1-R, CTQ2015-67597-C2-2-R, FJCI-2015-23769), FPU14/01178, UE (FEDER).



Córdoba, 24 - 26 junio 2019

O.026

## Estudio mediante gases isotópicos y espectroscopia DRIFT in-situ del mecanismo de metanación de CO<sub>2</sub> en catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A. Cárdenas-Arenas<sup>1\*</sup>, E. Bailón-García<sup>1</sup>, A. Davó- Quiñonero<sup>1</sup>, D. Lozano-Castelló<sup>1</sup>, A. Bueno López<sup>1</sup>, A. Quindimil<sup>2</sup>, B. Pereda-Ayo<sup>2</sup>, J. A. González-Marcos<sup>2</sup>, J. R. González-Velasco<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco, Bilbao, España

\*Autor principal: [andrea.cardenas@ua.es](mailto:andrea.cardenas@ua.es)

### 1. Introducción

La conversión y utilización de CO<sub>2</sub> es una solución atractiva y prometedora para disminuir el aumento de los gases de efecto invernadero. La metanación del CO<sub>2</sub> es una solución viable ya que es una reacción favorable desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, la alta estabilidad de los enlaces C=O hace necesario el uso de catalizadores que permitan alcanzar valores prácticos de velocidad de reacción y selectividad a nivel industrial. El objetivo de este estudio es determinar el mecanismo de metanación del CO<sub>2</sub> catalizado por Ni, con el fin de comprender la mejor actividad de los catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> con respecto a los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para ello se han realizado experimentos de pulsos de CO<sub>2</sub> isotópico y experimentos de Espectroscopia Infrarroja en modo de Reflectancia Difusa (DRIFTS). La combinación de estas técnicas proporciona información complementaria sobre los mecanismos de reacción.

### 2. Experimental

Para este estudio se utilizaron dos catalizadores: Ni/CeO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los experimentos de pulsos con gas isotópico <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo acoplado a un espectrómetro de masas. El catalizador fue tratado a 500 °C en H<sub>2</sub>/He para llevar a cabo la reducción del óxido de níquel. El experimento consistió en realizar tres pulsos de gas a temperatura ambiente y a 350 °C. Para evaluar el comportamiento del sistema, se realizaron experimentos con pulsos de Ar y CO<sub>2</sub> no isotópico, y posteriormente, con <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>. En los experimentos de DRIFTS in situ los catalizadores fueron tratados a 450 °C en H<sub>2</sub>/He para eliminar las especies adsorbidas. En el experimento el gas inerte se cambió por una mezcla de gases de 16% CO<sub>2</sub> + 64% H<sub>2</sub> (balance He), a cada una de las siguientes temperaturas: 20, 150, 250, 350 y 450 °C.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en los tests catalíticos (no mostrados aquí) ponen de manifiesto el excelente comportamiento del catalizador Ni/CeO<sub>2</sub> (80% conversión y 100% de selectividad a metano a 350 °C), resultando mucho mejor que el del catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10% conversión y 80% de selectividad a metano a 350 °C).

Los resultados de los experimentos de pulsos con gas isotópico <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> para el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 1a) muestran un aumento de la especie <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O a media que disminuye la especie <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Esto indica que hay un intercambio secuencial entre los átomos de oxígeno de las moléculas de <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O. Este intercambio también se pone de manifiesto en la formación de H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (resultados no mostrados). Por otro lado, los espectros DRIFT in situ en condiciones de reacción del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 2a) muestran, además de las bandas de las especies de adsorción de CO<sub>2</sub> (bicarbonatos, carbonatos...), a partir de 350 °C, una banda alrededor de los 2800 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la formación de formiatos. Estos resultados obtenidos con gases isotópicos y DRIFT in situ ponen de manifiesto la existencia de un mecanismo de quimisorción molecular en este catalizador.

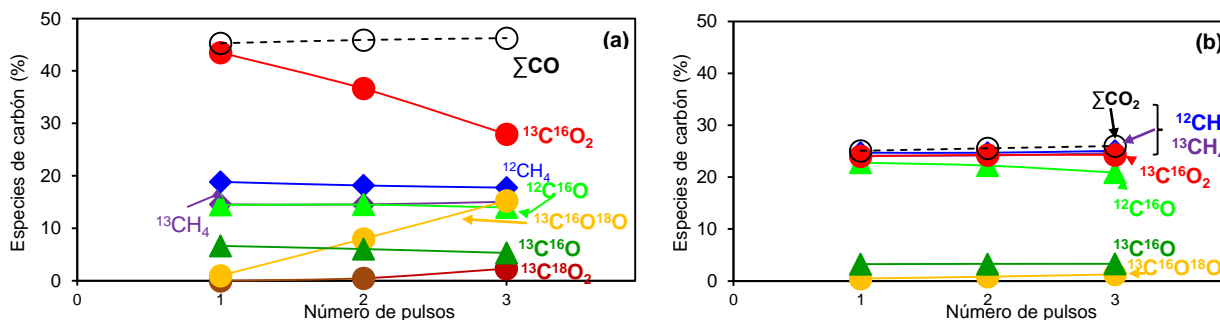


Figura 1. Porcentaje de especies de carbono en tres pulsos consecutivos de  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  en (a)  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y (b)  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$ .

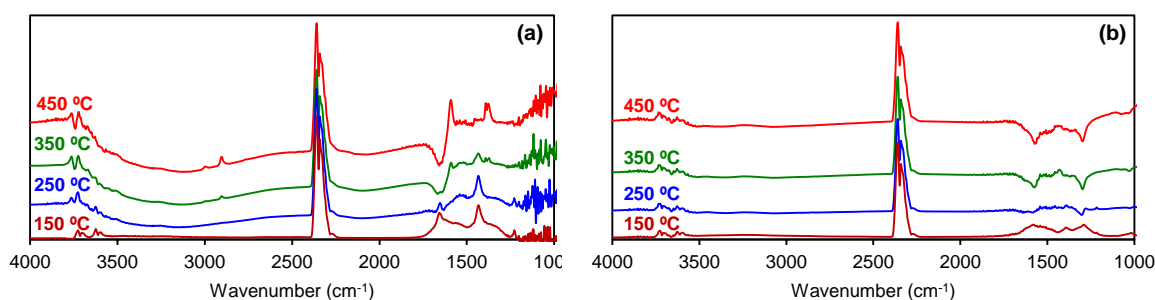


Figura 2. Espectros DRIFTS in situ en atmósfera de  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He}$  a diferentes temperaturas (a)  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y (b)  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$ .

Por otro lado, para el catalizador de  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  (Figura 1b) se observan diferencias importantes en la distribución de especies de oxígeno en comparación con el catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El catalizador  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  intercambia una cantidad menor de oxígeno con el gas  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ , favoreciéndose la formación de  $\text{CH}_4$ . En el seguimiento de las diferentes moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (resultados no mostrados), sólo se ha observado  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , lo que indica que en el catalizador de  $\text{CeO}_2$ , el oxígeno del  $\text{H}_2\text{O}$  viene del catalizador, poniendo de manifiesto un mecanismo de quimisorción disociativa, en el que el hidrógeno reduce al catalizador y crea vacantes de oxígeno donde se quimisorbe el  $\text{CO}_2$ . El diferente comportamiento de este catalizador respecto al del  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se pone de manifiesto de nuevo en los espectros DRIFT in situ (Figura 2b), en los que se ve que en el catalizador  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$ , a partir de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , no se observan especies tales como bicarbonatos, carbonatos o formiatos, indicando que el hidrógeno limpia la superficie del catalizador. El hecho de tener una superficie limpia de especies intermedias susceptibles de ser hidrogenadas, proporciona a este catalizador una selectividad a  $\text{CH}_4$  del 100%.

#### 4. Conclusiones

La excelente actividad catalítica del catalizador  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  se debe a la existencia de un mecanismo de quimisorción disociativa, en el que el hidrógeno reduce el catalizador y crea vacantes de oxígeno donde se quimisorbe el  $\text{CO}_2$ . El hecho de tener una superficie limpia de especies intermedias susceptibles de ser hidrogenadas, proporciona a este catalizador una selectividad a  $\text{CH}_4$  del 100%. Por el contrario, la quimisorción molecular que ocurre en el catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene como consecuencia una menor velocidad de reacción, al ser necesaria la posterior ruptura de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$ , y una menor selectividad a  $\text{CH}_4$  al hidrogenarse parcialmente algunos intermedios de reacción.

#### Referencias

1. R. K. Singha, A. Shukla, A. Yadav, L. N. Sivakumar-Konathala, R. Bal, Appl. Catal. B Environ. 202 (2017) 473-488

#### Agradecimientos

General. Valenciana (PROMETEO/2018/076, GRISOLIAP/2017/185), Mineco (CTQ2015-67597-C2-1-R, CTQ2015-67597-C2-2-R, FJCI-2015-23769), FPU14/01178, UE (FEDER).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.027

## Oxidación de metano sobre catalizadores de $\text{Co}_3\text{O}_4$ soportados sobre magnesia-alúmina y ceria-alúmina

A. Choya, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca\*

Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940 Leioa (Bizkaia)

\*[ruben.lopez@ehu.eus](mailto:ruben.lopez@ehu.eus)

### 1. Introducción

El gas natural constituye una alternativa prometedora a los combustibles de automoción convencionales. No obstante, el potente efecto invernadero del metano residual no quemado en el motor exige un control exhaustivo de sus emisiones mediante oxidación a baja temperatura. El óxido de cobalto tipo espinela ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) es considerado un candidato apropiado para sustituir a los catalizadores basados en metales nobles (Pd o Pt), activos pero de coste elevado<sup>1</sup>. Sin embargo, sus buenas propiedades redox quedan generalmente enmascaradas por sus pobres propiedades texturales y estructurales. Soportar este óxido sobre un material poroso ayuda a mejorar estas características, aunque el efecto sobre la movilidad de especies de oxígeno, que es la que finalmente rige el comportamiento catalítico de acuerdo al mecanismo Mars-van Krevelen, es altamente dependiente de la naturaleza del soporte seleccionado. En este trabajo, se plantea la utilización de varios soportes (magnesia, ceria, alúmina, magnesia-alúmina y ceria-alúmina) para la preparación de catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y se analiza el efecto de su composición sobre las propiedades físico-químicas y actividad resultante en la oxidación completa de metano residual.

### 2. Experimental

Los soportes  $\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$  se prepararon por precipitación en medio básico sobre una alúmina comercial estabilizada térmicamente, partiendo de los nitratos correspondientes de cada promotor metálico y añadiendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hasta alcanzar un pH de 8,5 en el caso de los soportes modificados con Mg (7-12-17% en peso) y de 9,5 en el caso de los soportes modificados con Ce (5-10-15-20-30% en peso). Como referencia también se sintetizaron los soportes puros de MgO y  $\text{CeO}_2$ . Los catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (30%Co en peso) se sintetizaron también por precipitación (pH=8,5), partiendo de nitrato de cobalto. Todas las muestras se calcinaron a 600 °C durante 4 horas y se caracterizaron mediante WDXRF, fisisorción de  $\text{N}_2$ , XRD, espectroscopia Raman,  $\text{H}_2$ -TPR y  $\text{CH}_4$ -TPRe. La actividad catalítica se determinó en un reactor de lecho fijo a  $60000 \text{ h}^{-1}$  alimentado por 1% $\text{CH}_4$ /10% $\text{O}_2$ /89% $\text{N}_2$ , en el intervalo de temperaturas de 200-600 °C.

### 3. Resultados y discusión

El recubrimiento de la alúmina ( $136 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) con MgO o  $\text{CeO}_2$  no modificó de forma sustancial las propiedades originales del soporte, lo que sugirió una buena dispersión de ambos promotores, con tamaños de cristalito próximos a 10 nm. Desde el punto de vista estructural, no se observaron señales de difracción correspondientes a posibles óxidos mixtos, siendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO y/o  $\text{CeO}_2$  las únicas fases presentes. Tras la deposición de Co, los catalizadores resultantes sufrieron una pérdida de superficie del 20-30% (en el caso de las muestras  $\text{Co/Ce-Al}_2\text{O}_3$ ,  $73\text{-}102 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y del 30-40% (en el caso de las muestras  $\text{Co/Mg-Al}_2\text{O}_3$ ,  $91\text{-}99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Simultáneamente, los difractogramas pasaron a mostrar señales de difracción de una fase cúbica con estructura de espinela atribuible tanto a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como a  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  formado por interacción del óxido de cobalto con la alúmina a temperaturas moderadas (600 °C). No obstante, y de acuerdo con los análisis por espectroscopia Raman, la formación de aluminato de cobalto con respecto a la

observada sobre el catalizador  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se vio rebajada debido al efecto barrera significativo del recubrimiento de  $\text{CeO}_2$ , y de mayor extensión del recubrimiento de  $\text{MgO}$ .

Los ensayos de actividad en la oxidación de  $\text{CH}_4$  claramente evidenciaron un mejor comportamiento (menor valor de  $T_{50}$ ) de los catalizadores soportados sobre alúmina modificada con cualquiera de los dos promotores, en comparación con el catalizador  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $525\text{-}535\text{ }^\circ\text{C}$  –  $\text{Co}/\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $480\text{-}530\text{ }^\circ\text{C}$  –  $\text{Co}/\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $550\text{ }^\circ\text{C}$  –  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Debe mencionarse asimismo que los catalizadores soportados sobre  $\text{CeO}_2$  ( $505\text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $\text{MgO}$  ( $525\text{ }^\circ\text{C}$ ) puros también exhibieron una actividad superior a la de su análogo soportado sobre alúmina pura. Por otra parte, independientemente del catalizador empleado, la selectividad a  $\text{CO}_2$  fue en todos los casos del 100%. En términos de velocidad específica, evaluada a  $425\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 1), el comportamiento más prometedor entre los catalizadores estudiados fue el mostrado por la muestra  $\text{Co}/20\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , siendo el catalizador  $\text{Co}/12\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$  la muestra óptima entre los catalizadores que contienen  $\text{MgO}$ . El contraste de estos resultados cinéticos con la distribución de especies de cobalto de cada muestra, establecida mediante  $\text{H}_2$ -TPR y  $\text{CH}_4$ -TPRe, reflejó que la actividad superior de los catalizadores soportados sobre  $\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$  podía correlacionarse con el efecto protector de la superficie de la alúmina, pero fundamentalmente por la inserción estructural de cationes de  $\text{Ce}^{4+}$  en la red del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que a su vez promovió la movilidad de especies de oxígeno de la espinela de cobalto dopada<sup>2</sup>. Por otra parte, si bien el efecto positivo de  $\text{MgO}$  en la inhibición de la generación de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  fue más notorio, la formación de especies  $\text{Co-Mg}$  de alta estabilidad y baja reducibilidad<sup>3</sup> penalizó globalmente la actividad específica de los catalizadores  $\text{Co}/\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

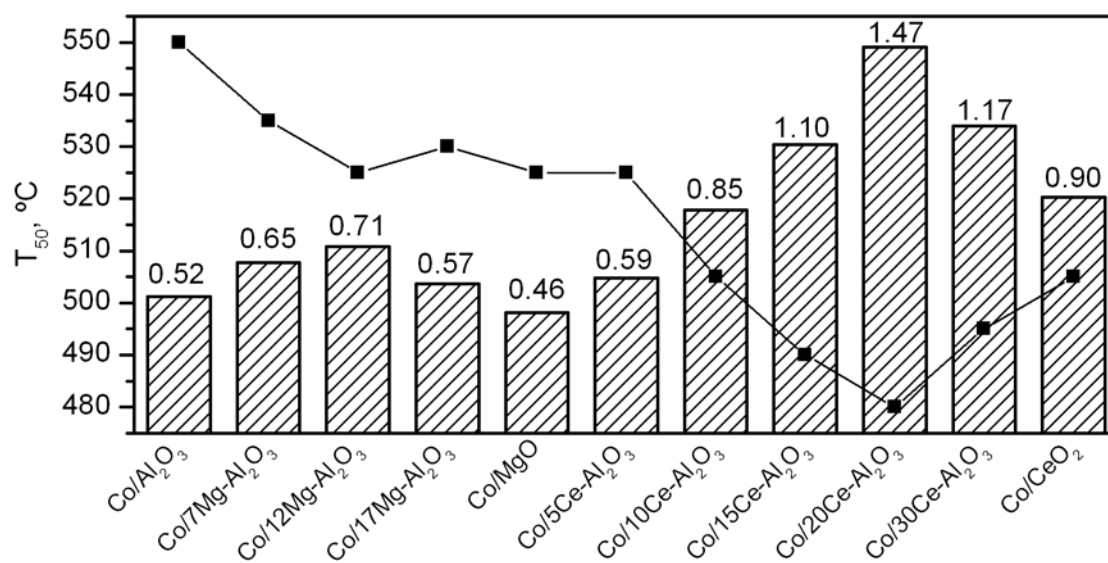


Figura 1. Comportamiento de los catalizadores soportados de cobalto en la oxidación de  $\text{CH}_4$ .  
Barras: Velocidad específica a  $425\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{mmol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{CAT}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ).

#### 4. Conclusiones

El recubrimiento del soporte de alúmina con promotores de  $\text{MgO}$  o  $\text{CeO}_2$ , previo a la deposición de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , resultó ser una estrategia eficaz para la obtención de catalizadores de cobalto de altas prestaciones en la oxidación de metano, con respecto al catalizador de referencia  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La ceria resultó un promotor más interesante ya que, por una parte, contribuyó a reducir apreciablemente la cantidad de especies de cobalto inactivas en forma de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , y, por otra parte, incrementó la actividad específica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  debido a la mejora de sus propiedades redox originada por la introducción parcial de cationes  $\text{Ce}^{4+}$  en la red cristalina.

#### Referencias

1. L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, Appl. Catal. B Env. 70 (2007) 314-322
2. A. Choya, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, Appl. Catal. B Env. 237 (2018) 844-854
3. Y. Zhang, H. Xiong, K. Liew, J. Li, J. Mol. Catal. A Chem. 237 (2005) 172-181

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.028

## Reducción de glucosa a sorbitol mediante transferencia catalítica de hidrógeno sobre catalizadores Ni-Raney

B. García\*, J. Iglesias, J. Moreno, J.A. Melero, G. Morales

<sup>1</sup> Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, España

\**beatriz.gsanchez@urjc.es*

### 1. Introducción

El sorbitol es el polialcohol con mayor volumen de producción mundial, con una capacidad estimada de 500000 toneladas al año<sup>1</sup>. Esta molécula presenta elevada versatilidad, y encuentra aplicación como aditivo en alimentos, fármacos o cosméticos<sup>2</sup> y como intermedio en la obtención de productos de alto valor añadido derivados de la biomasa<sup>3</sup>. A escala industrial, el sorbitol se produce por hidrogenación catalítica de la glucosa con catalizadores Ni-Raney<sup>4</sup>, un catalizador muy activo y de bajo coste, pero que requiere de elevadas presiones para promover este tipo de reacciones (40-80 bar), lo que supone un inconveniente desde el punto de vista ambiental. La transferencia catalítica de hidrógeno (TCH) es una alternativa muy interesante para la hidrogenación, también de la biomasa y de sus derivados<sup>5</sup>, ya que elimina la necesidad de hidrogeno molecular y las altas presiones de operación. Así, el empleo de dadores de hidrógeno permite trabajar bajo condiciones de operación moderadas y, además, algunos de estos dadores de hidrógeno como el ácido fórmico o el etanol, pueden obtenerse a partir de biomasa, lo que implica ventajas ambientales adicionales. En esta contribución se estudia el comportamiento de catalizadores Ni-Raney en la producción de sorbitol a partir de glucosa vía TCH empleando varios alcoholes como dadores de hidrógeno.

### 2. Experimental

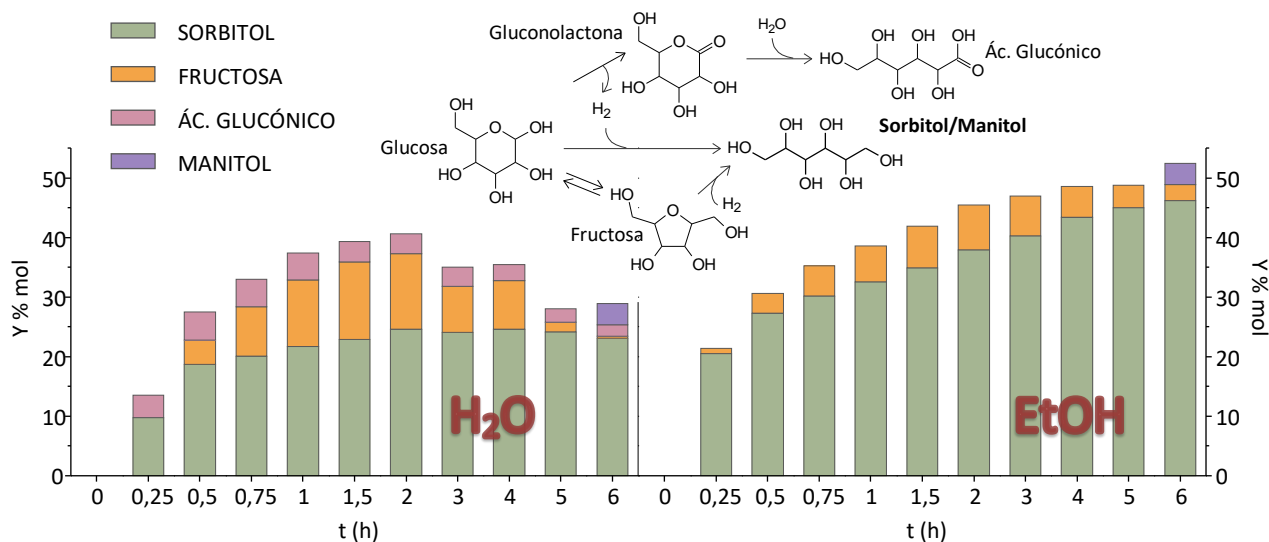
Los ensayos catalíticos se han desarrollado en un reactor autoclave de acero inoxidable (*Autoclave Engineers*) de 100 mL de capacidad, equipado con sistemas de agitación mecánica, control de temperatura y medida de presión. En una reacción estándar se mezclan 75 mL de una disolución de glucosa 90 mM (Sigma Aldrich,  $\geq 99.5\%$ ), junto con la correspondiente cantidad de catalizador (WR Grace and Co. Raney<sup>®</sup>, 2800) antes de inertizar el sistema con nitrógeno. La temperatura de reacción se fija en 150 °C y la velocidad de agitación en 500 rpm, desarrollando la reacción durante 6 horas y tomando periódicamente alícuotas para análisis. Los productos de reacción se han analizado en un HPLC (*Agilent 1260 Infinity Instrument*) equipado con una columna *Asahipak NH2P-50 4E (Shodex)* y detector de dispersión de luz.

### 3. Resultados y discusión

Dado que la glucosa es un conocido agente reductor, el estudio se inició evaluando la extensión de la reacción de desproporción de la glucosa en presencia de Ni-Raney, para lo cual se realizó un ensayo inicial en agua y, por tanto, en ausencia de dadores de hidrógeno. El análisis de los productos de reacción obtenidos en este ensayo reveló la presencia de pequeñas cantidades de fructosa, gluconolactona y una mezcla de sorbitol y manitol. Estos productos derivan de la transformación de la glucosa mediante tres vías: isomerización hacia fructosa, deshidrogenación a gluco-1,5-lactona, y reducción hacia hexitoles (ver Figura 1).

El empleo de alcoholes de sacrificio como disolvente disminuye la formación de ácido glucónico y el *leaching* del níquel, y posibilita la formación de sorbitol por TCH. La comparación entre diferentes alcoholes de sacrificio (metanol, etanol y 2-propanol) revela también importantes diferencias. Así, el etanol presentó un mejor comportamiento como dador de hidrógeno, dadas las condiciones neutras del medio de reacción, muy

por delante del 2-propanol y del metanol, este último sin actividad apreciables en la transferencia catalítica de hidrógeno.



**Figura 1.** Mecanismos de desproporción de glucosa en presencia de Ni-Raney y rendimiento a productos de reacción. (Condiciones: glucosa 90mM en agua/etanol, 150°C, 500 rpm)

Se realizaron ensayos entre 140°C y 200°C con el objetivo de determinar la temperatura óptima de reacción, que se estableció en 150°C para evitar la formación de productos derivados de la degradación del sorbitol. Otro parámetro importante es la carga de catalizador, los resultados obtenidos con relaciones bajas glucosa:catalizador confirman que la producción de sorbitol se debe tanto a la desproporción de glucosa como a su reducción vía TCH desde el etanol. Para finalizar el estudio, se evaluó la capacidad de reutilización del catalizador, los resultados de estas reacciones junto con el análisis termogravimétrico e infrarrojo del catalizador usado revelan que la adsorción de productos de reacción en la superficie del catalizador provoca su desactivación.

#### 4. Conclusiones

La glucosa tiene capacidad de autorreducción en ausencia de dadores de hidrógeno, obteniendo rendimientos a sorbitol por encima del 20% tras 6 horas de reacción en presencia de Ni-Raney. La producción de sorbitol puede aumentar de manera significativa con el empleo de alcoholes como dadores de hidrógeno al desarrollarse de manera simultánea la desproporción de la glucosa y la transferencia de hidrógeno procedente del alcohol.

#### Referencias

1. Marques, C.; Rouissi, T.; Magdoui, S.; Brar, K., Sorbitol Production From Biomass and Its Global Market. 2016; pp 217-227.
2. Casanova, O.; Iborra, S.; Corma, A., Biomass into Chemicals: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Gold Nanoparticle Catalysts. *ChemSusChem* **2009**, *2* (12), 1138-1144.
3. 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 Chemistry* **2010**, *12* (4), 539-554.
4. Schiweck, H., Bär, A., Vogel, R., Schwarz, E., Kunz, M., Dusautois, C., Clement, A., Lefranc, C., Lüsse, B., Moser, M. and Peters, S., Sugar Alcohols. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
5. Gilkey, M. J.; Xu, B., Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (3), 1420-1436.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.029

## Catalizadores de $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ -sepiolita activos en la reacción de SCR a baja temperatura: influencia de la composición y de las condiciones de operación.

A. Serrano-Lotina<sup>1\*</sup>, A. Iglesias-Juez<sup>2</sup>, P. Avila<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Espectroscopía y Catálisis Industrial, ICP-CSIC, Madrid, España

<sup>2</sup> Catálisis Heterogénea y Técnicas Avanzadas de Caracterización, ICP-CSIC, Madrid, España

\*[asl@icp.csic.es](mailto:asl@icp.csic.es)

### 1. Introducción

La reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$  (SCR) es el método más efectivo para el tratamiento de las emisiones de fuentes estacionarias [1]. Los catalizadores comerciales más empleados son los basados en  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{WO}_x$  o  $\text{MoO}_x$  soportados sobre  $\text{TiO}_2$  [2]. Sin embargo, estos sistemas se emplean en configuraciones high-dust (tras la unidad de combustión). Para evitar el deterioro de los catalizadores por efecto de las partículas en suspensión y el  $\text{SO}_2$  presentes en el caudal de salida, se puede disponer la unidad catalítica tras las etapas de depuración (configuración tail gas). En este caso, los catalizadores deben trabajar a una temperatura baja (inferior a 180 °C) [3]. Los catalizadores que contienen óxidos de manganeso como fase activa presentan buenos resultados en la reacción de SCR a baja temperatura [4], pero estos materiales se han evaluado mayoritariamente en polvo, siendo pocos los estudios sobre sólidos estructurados, los cuales son necesarios para su aplicación industrial. Estudios previos han mostrado que los catalizadores de  $\text{MnO}_2$  soportados sobre una mezcla  $\text{TiO}_2$ /sepiolita 70/30 presentan buena actividad y selectividad a  $\text{N}_2$  en la reacción SCR [5]. El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia del contenido de Mn y de la composición de la corriente gaseosa alimentada sobre la actividad y selectividad a  $\text{N}_2$  en el proceso SCR.

### 2. Experimental

Se sintetizaron tres catalizadores de contenido en Mn: 2'5, 7'5 y 10%p/p soportados sobre una mezcla  $\text{TiO}_2$ /sepiolita 70/30. Dichos catalizadores se sintetizaron mediante impregnación a equilibrio de la sal de manganeso sobre el soporte previamente conformado.

Los catalizadores se caracterizaron mediante análisis químico (ICP-OES Analytic Jena PlasmaQuant PQ 9000), difracción de rayos X (XPRT-PRO –PANanalytical-), isoterma de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  (Micromeritics TriStar 3000),  $\text{H}_2$ -TPR y de  $\text{NH}_3$ -TPD (ASAP 2010 de Micromeritics), FE-SEM (FEI Nova NANOSEM 230) y DRIFTS (Bruker Equinox 55 provisto de una celda Harrick).

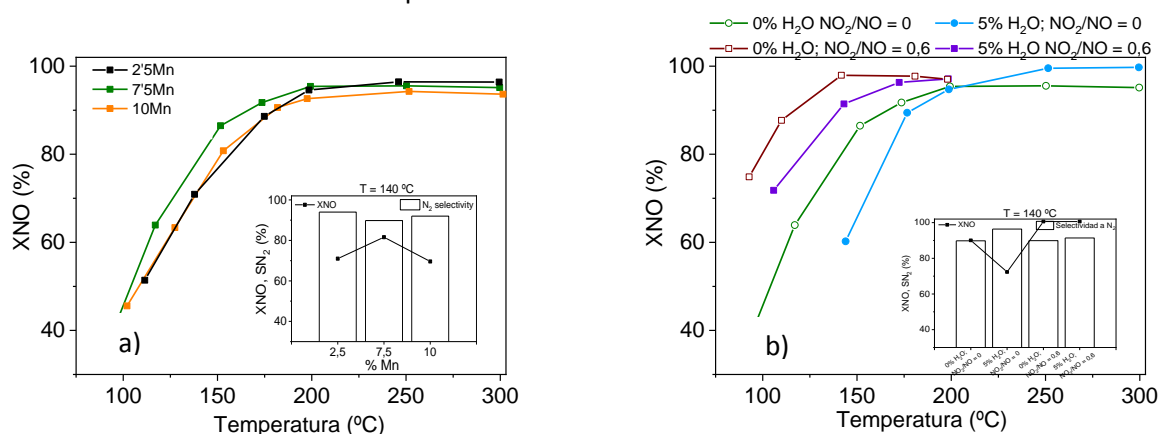
Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en planta piloto sobre catalizadores conformados dispuestos en un reactor de lecho fijo que opera en régimen estacionario. La composición del gas de entrada fue 1000 ppm  $\text{NO}$ , 1000 ppm  $\text{NH}_3$ , 10%  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  como balance. La velocidad espacial fue de 18.500  $\text{h}^{-1}$  y la velocidad lineal 0,5  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Para alimentar  $\text{H}_2\text{O}$  (5%) se empleó una unidad CEM y para alimentar mezclas  $\text{NO}_2/\text{NO}$  se generaron *in situ* a la relación deseada. Las concentraciones de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  se monitorizaron con los analizadores 4000VM  $\text{NO}_x$  analyser, el 418 LUFT IR analyser y el MGA1000 multi-gas analyser, respectivamente.

### 3. Resultados y discusión

La composición química de los catalizadores fue similar a la teórica salvo en los catalizadores 7'5Mn y 10Mn, donde la cantidad de Mn incorporado fue ligeramente inferior. Las áreas BET, volumen de poro y acidez de todas las muestras fueron similares: aproximadamente 105  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 0,6  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  y 0,4  $\text{mmol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente. La fortaleza de los centros ácidos también fue homóloga, mostrando dos contribuciones principales (190 y 280 °C). Los difractogramas de rayos X mostraron en todos los casos la presencia de la

fase  $\text{TiO}_2$ -anatasa (JCPDS 00-021-1272), mientras que la fase hexagonal de  $\text{MnO}_2$  (JCPDS 00-30-0820) se encontró en todos los catalizadores salvo en el de menor contenido en Mn (2'5Mn). Los datos de  $\text{H}_2$ -TPR sugieren tres procesos de reducción: 1)  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ ; 2)  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$  y 3)  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$  [6]. El mapping EDX realizado sobre unos de los catalizadores mostró que las zonas donde únicamente está presente la sepiolita no se detecta  $\text{MnO}_2$ , sugiriendo que durante la síntesis la sal de Mn se depositó preferentemente sobre el  $\text{TiO}_2$ .

Los resultados catalíticos mostraron una mayor actividad catalítica en el catalizador 7'5Mn, alcanzándose conversiones de 90% a 170 °C, con una selectividad del 88% (Fig 1a). Con este catalizador (7'5Mn) se evaluó la influencia de la presencia de  $\text{NO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{O}$ . La presencia de  $\text{NO}_2$  conduce a un aumento en la actividad catalítica debido a la participación de la reacción "Fast-SCR", alcanzándose la conversión total a 140 °C. Sin embargo, la presencia de agua disminuye la actividad (incluso en presencia de  $\text{NO}_2$ ) decreciendo la conversión de  $\text{NO}_x$  al 90% a esa misma temperatura ( $T = 140$  °C; relación  $\text{NO}_2/\text{NO} = 0,6$ ) (Fig1b). En ausencia de  $\text{NO}_2$  se precisa mayores temperaturas (200°C) para alcanzar conversiones de NO del 90%. La selectividad a  $\text{N}_2$  aumentó notablemente en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ . El catalizador 7,5Mn se mantuvo estable en las diferentes condiciones ensayadas durante al menos 50 horas, volviendo al valor de actividad inicial tras volver a las condiciones iniciales de operación.



**Figura 1. a)** Conversión de NO vs. temperatura de reacción para los distintos catalizadores (Fig. interior: Conversión de NO y selectividad a  $\text{N}_2$  a 140 °C). **b)** Conversión de NO vs. temperatura de reacción en presencia y/o ausencia de  $\text{NO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{O}$  empleando el catalizador 7'5Mn (Fig. interior: Conversión de NO y selectividad a  $\text{N}_2$  a 140 °C)

Los experimentos DRIFTS mostraron que la presencia de agua inhibe la formación de nitratos superficiales lo que parece indicar que se produce una adsorción competitiva entre ambos compuestos.

#### 4. Conclusiones

Se han sintetizado catalizadores conformados soportados sobre una mezcla  $\text{TiO}_2$ -sepiolita, siendo 7'5% el contenido óptimo de Mn. La presencia de  $\text{NO}_2$  provocó un aumento en la actividad catalítica debido a la participación de la reacción Fast-SCR. Sin embargo, la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  disminuyó la actividad catalítica, mejorando, sin embargo, la selectividad a  $\text{N}_2$ .

#### Referencias

1. C. Liu, J.-W. Shi, C. Gao, C. Niu, Appl. Catal. A 522 (2016) 54–69
2. J. Due-Hansen, S. B. Rasmussen, E. Mikolajska, M. A. Bañares, P. Ávila, R. Fehrmann, Appl. Catal. B 107 (2011) 340-346
3. Md. Azhar Uddin K. Shimizu, K. Ishibe, E. Sasaoka, J. Mol. Catal. A 309 (2009) 178-183
4. P.G. Smirniotis, D.A. Peña, B.S. Uphade, Angew Chem Int Ed 40 (2001) 2479-2482
5. A. Serrano-Lotina, M. Monte, A. Iglesias, P. Pavón-Cadierno, R. Portela, P. Avila, Appl. Catal. B. Submitted (2019)
6. L. Huang, X. Hu, S. Yuan, H. Li, T. Yan, L. Shi, D. Zhang, Appl. Catal. B 203 (2017) 778-788

**Agradecimientos:** Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio (LTNOx, CTQ2014-57578-R y RIEN20 CTM2017-82335-R) y de la Comunidad de Madrid (ACES2030, S2018/EMT-4319).



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.030

## Deshidratación de glucosa a 5-hidroximetilfurfural mediante sílices mesoporosas dopadas con circonio.

S. Mérida Morales\*, C. García Sancho, M.J. Ginés Molina, J.A. Cecilia, R. Moreno Tost, P. Maireles Torres

Universidad de Málaga. Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC). Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos, 29071 Málaga (España).

\*Autor principal: smerida@uma.es

### 1. Introducción

La búsqueda de nuevas fuentes de carbono se ha convertido en un objetivo esencial debido tanto a la disminución de las reservas de combustibles fósiles, como a la contaminación que su uso conlleva. El empleo de la biomasa lignocelulósica como fuente de carbono renovable es una interesante alternativa, ya que es muy abundante en la naturaleza. La lignocelulosa se encuentra formada por celulosa (40-50%), hemicelulosa (25-30%) y lignina (15-30%)<sup>1</sup>. En la actualidad, resulta de gran interés la valorización de glucosa, carbohidrato presente en la celulosa, a productos de alto valor añadido como el 5-hidroximetilfurfural (HMF), el cual se considera molécula plataforma derivada de la plataforma de azúcares<sup>2</sup>. La deshidratación de glucosa a HMF requiere la presencia de centros ácidos, tanto de Lewis como Brönsted, ya que la acidez de Lewis cataliza la isomerización de glucosa a fructosa, mientras que la acidez de Brönsted promueve la deshidratación de fructosa a HMF<sup>3</sup> (**Fig. 1**). En este contexto, los materiales mesoporosos se han utilizado ampliamente como catalizadores y soportes de catalizadores para la deshidratación de diferentes carbohidratos, debido a que presentan interesantes propiedades tales como una gran área superficial, un tamaño de poro adecuado y una buena estabilidad térmica e hidrotermal<sup>4</sup>. El objetivo de este trabajo es la incorporación de circonio sobre diferentes sílices mesoporosas para su uso como catalizadores sólidos ácidos en la reacción de deshidratación de glucosa a HMF, donde se han optimizado las condiciones de reacción para obtener un alto rendimiento en dicho producto.

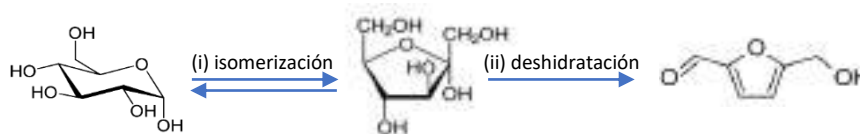


Figura 1. Esquema de reacción de la deshidratación de glucosa a HMF

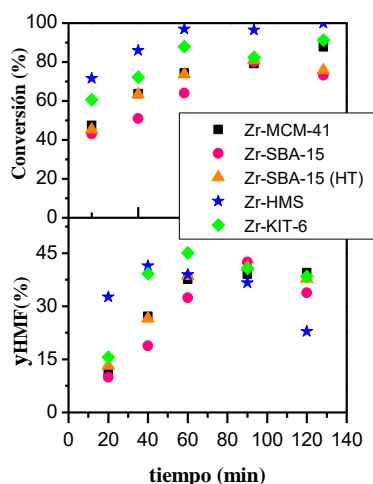
### 2. Experimental

Se sintetizaron diferentes sílices mesoporosas dopadas con circonio (Zr-KIT-6, Zr-MCM-41, Zr-SBA-15, Zr-SBA-15 (HT) y Zr-HMS), todas ellas con una misma relación molar Si/Zr = 5.

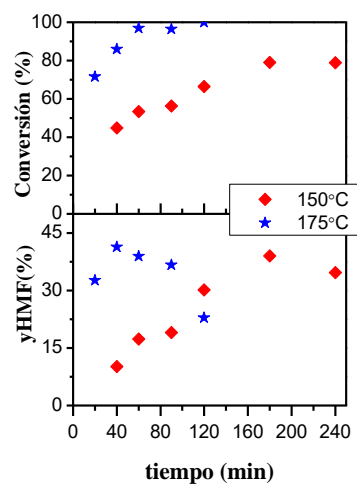
La deshidratación de glucosa se ha llevado a cabo en reactores tipo *batch*, tanto a 175°C como a 150°C, y bajo agitación magnética. Se ha empleado un sistema bifásico agua-metilisobutilcetona (MIBK), con el objetivo de disminuir las pérdidas de rendimiento en HMF por posibles reacciones secundarias<sup>5</sup>. Asimismo, se ha incorporado CaCl<sub>2</sub> al medio de reacción, ya que se ha demostrado que su presencia promueve la formación de HMF<sup>6</sup>. En un procedimiento típico, se mezclaron 150 mg de glucosa, 50 mg de catalizador y 975 mg de CaCl<sub>2</sub> al reactor, junto con 1.5 mL de agua destilada y 3.5 mL de MIBK. Antes del inicio de la reacción, los reactores se purgaron con N<sub>2</sub>. La reacción se llevó a cabo en un baño termostático y bajo agitación magnética y, una vez finalizada la reacción, la mezcla obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente sumergiendo el reactor en un baño de agua fría. Los productos de reacción de ambas fases se determinaron mediante HPLC.

### 3. Resultados y discusión

Con respecto a los resultados catalíticos, se puede apreciar que se alcanzan altos valores de conversión de glucosa en presencia de todos los catalizadores, aunque los valores máximos se alcanzan en presencia de Zr-HMS, con una conversión completa de glucosa, a 175°C, tras 120 min (**Fig. 2**). En todos los casos, el rendimiento en HMF aumenta en el inicio de la reacción, hasta que, tras un determinado tiempo, comienza a disminuir. Esto puede deberse a las reacciones secundarias del HMF, de manera que a mayor tiempo en el medio de reacción, más se favorecen estas reacciones paralelas y, disminuye en consecuencia el rendimiento en HMF. A pesar de esto se obtienen altos valores de rendimiento (40-45%) en la mayoría de los casos. En el caso particular del Zr-HMS, cabe destacar que el rendimiento en HMF obtenido tras 20 min (33%) es bastante más alto que el obtenido con el resto de catalizadores (8-16%), por lo que se ha elegido este catalizador para realizar la deshidratación de glucosa a menor temperatura, con el fin de disminuir las pérdidas de rendimiento asociadas a reacciones secundarias. Para ello, se estudió el comportamiento catalítico del Zr-HMS a 150 °C (**Fig.3**), donde se puede comprobar que a dicha temperatura no disminuye el rendimiento en HMF y que a largos tiempos se alcanzan rendimientos en torno a un 40%, que son similares a los máximos obtenidos a 175°C con el resto de catalizadores.



**Figura 2.** Influencia del tiempo de reacción para diferentes sílices mesoporosas dopadas con Zr (175 °C rel. máscica glucosa:catalizador=3:1 y 0.65 g CaCl<sub>2</sub>/g<sub>dis.acuosa</sub>)



**Figura 3.** Influencia de la temperatura y tiempo de reacción para Zr-HMS (rel. máscica glucosa:catalizador=3:1 y 0.65 g CaCl<sub>2</sub>/g<sub>dis.acuosa</sub>)

### 4. Conclusiones

Se ha demostrado que diferentes sílices mesoporosas dopadas con Zr, utilizadas como catalizadores sólidos ácidos, son activas para la obtención de HMF, siendo el Zr-HMS el que presenta un comportamiento más interesante debido a su excelente actividad catalítica a tiempos cortos de reacción. Asimismo, este catalizador proporciona un alto rendimiento en HMF (40%) incluso a más baja temperatura.

### Referencias

1. Z. Peng, Z. Zehui, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 3694-3712.
2. M.A.Kougioumtzis, A.Marianou, K.Atsonios, C.Michailof, N.Nikolopoulos, N.Koukouzas, K.Triantafyllidis, A.Lappas, E.Kakaras, Waste Biomass Valori., 9 (2018) 2433-2445.
3. A. Mukherjee, M.J.Dumont, V. Raghavan, Biomass Bioenerg., 72 (2015) 143-183.
4. A. Corma, Chem. Rev, 97 (1997) 2373-2419.
5. P. Wrigstedt, J. Keskivali, T. Repo, RSC Adv., 6 (2016) 18973-18979.
6. C. Garcia-Sancho, I. Fúñez-Núñez, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, E. Pérez-Inestrosa, J.L.G. Fierro, P. Maireles-Torres, Appl. Catal. B-Environ., 206 (2017) 617-625

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.031

## Reducción catalítica selectiva de NO con catalizadores de Mn y Fe soportados sobre distintos materiales

I. López-Hernández<sup>1</sup>, N. Ben Younes<sup>2</sup>, T. Blasco<sup>1</sup>, J. Martínez-Ortigosa<sup>1</sup>, J. Mengual<sup>1</sup>, A. E. Palomares<sup>1</sup> \*

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Valencia, España

<sup>2</sup> Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, Laboratoire de Chimies Matériaux et Catalyse, 2092, Tunis, Tunisie

\*Autor principal: [apalomar@iqn.upv.es](mailto:apalomar@iqn.upv.es)

### 1. Introducción

Unos de los principales contaminantes de la atmósfera son los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), que provienen principalmente de los gases emitidos en las combustiones producidas tanto por las fuentes estacionarias como por los automóviles. Su presencia en la atmósfera puede causar problemas ambientales como la lluvia ácida y el smog fotoquímico, y además tiene efectos dañinos sobre la salud<sup>1</sup>. Es por ello que durante las últimas décadas se han desarrollado diversas tecnologías para el control de estas emisiones, siendo la reacción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> (SCR) con amoníaco una de las más efectivas<sup>2</sup>. La eficiencia de esta reacción está controlada por varios factores como la cantidad y el tipo de reductor, el tipo de catalizador empleado, la presencia de O<sub>2</sub>. Para obtener buenos resultados es necesario emplear un catalizador que sea estable hidrotérmicamente, altamente selectivo a N<sub>2</sub>, resistente al envenenamiento, activo en un amplio rango de temperaturas y relativamente económico. En ese sentido, se han desarrollado numerosos tipos de catalizadores para esta reacción que pueden ser divididos en tres grupos principales: i) metales nobles soportados; ii) catalizadores basados en óxidos metálicos; iii) zeolitas intercambiadas<sup>3</sup>.

En este trabajo se ha estudiado la reacción SCR de NO<sub>x</sub> con amoníaco empleando catalizadores de Mn y/o Fe soportados sobre óxidos metálicos. Se ha estudiado la influencia del tipo de óxido empleado como soporte, de la composición metálica del catalizador y del método de introducción de los metales en la actividad catalítica de la reacción.

### 2. Experimental

Los óxidos metálicos empleados como soportes para la preparación de los catalizadores fueron TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>. La introducción de los metales se llevó a cabo mediante dos métodos: impregnación a volumen de poro (IMP) e introducción durante la síntesis del soporte (IS). En ambos casos, la carga metálica fue de un 4 % en peso de Mn y de un 2 % en peso de Fe. Los catalizadores fueron caracterizados por ICP, DRX, UV-Vis DRS, TPR y área BET. La reacción de NH<sub>3</sub>-SCR se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor de cuarzo de lecho fijo. Las concentraciones de NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O y NO<sub>x</sub> fueron monitorizadas durante la reacción. La composición de la mezcla de gases empleada fue de 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 500 ppm de NO, 4% de O<sub>2</sub> y resto N<sub>2</sub>. Durante la reacción se hizo uso de 400 mg de catalizador y de un caudal de gases de 600 mL·min<sup>-1</sup>, lo que implica una velocidad espacial de 90000 mL·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados y discusión

Los catalizadores preparados fueron analizados por DRX, observando que la estructura de los óxidos empleados como soportes permanece estable tras la introducción de los metales tanto por el método de IMP como por el de IS. La comparación de los resultados catalíticos obtenidos (Tabla 1) con los diferentes soportes muestra que los catalizadores de hierro en ambos soportes, titania y zirconia, son más activos a

temperaturas superiores, mientras que los catalizadores de Mn lo son a temperaturas inferiores. Asimismo, se observa que la sinergia entre los dos metales hace que el catalizador bimetalico sea el que presente la mayor conversión a temperaturas menores en el caso del catalizador soportado sobre la titania. Por el contrario, cuando se usa zirconia como soporte, el catalizador bimetalico es activo en el mismo rango de temperaturas que el catalizador monometalico de Mn, pero la conversión máxima que alcanza es mayor que la que permite el catalizador de Mn. En la Figura 1 se representan los resultados obtenidos con los catalizadores bimetalicos soportados sobre  $\text{TiO}_2$  al emplear los distintos métodos de introducción del metal en el soporte. Como puede observarse, los mejores resultados se obtienen con el catalizador preparado con el método IS, alcanzando una conversión de NO del 90% a 325°C. Esta diferencia de actividad puede atribuirse a las mayores áreas superficiales que presentan los catalizadores con metales introducidos durante la síntesis del soporte ( $117 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para Mn-Fe/ $\text{TiO}_2$  IS) frente a las áreas superficiales de los catalizadores preparados por impregnación ( $79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para Mn-Fe/ $\text{TiO}_2$  IMP). En cuanto a la selectividad, se observa una dependencia en función del soporte y el metal empleado. Se ha obtenido que los catalizadores en los que se ha empleado titania como soporte son más selectivos a  $\text{N}_2$ . Por otra parte, teniendo en cuenta la composición metálica del catalizador, se obtiene que los catalizadores monometalicos con Fe son más selectivos a  $\text{N}_2$  que los de Mn, aunque son menos activos que estos a baja temperatura. En cuanto a los catalizadores bimetalicos, el catalizador soportado sobre titania presenta una mayor selectividad a  $\text{N}_2$  que el soportado sobre zirconia.

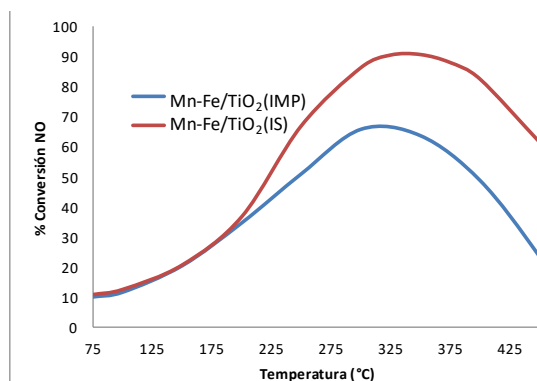


Figura 1. Influencia del método de introducción del metal.

Catalizador	$T_{\text{conversión máx}} (^{\circ}\text{C})$	Conversión <sub>NO máx</sub> (%)	Select. $\text{N}_2\text{O}$ (%)
Mn-Fe/ $\text{TiO}_2$	300	65.9	5.4
Mn/ $\text{TiO}_2$	350	74.4	1.5
Fe/ $\text{TiO}_2$	400	78	0.0
Mn-Fe/ $\text{ZrO}_2$	300	65	23.4
Mn/ $\text{ZrO}_2$	300	50	36.7
Fe/ $\text{ZrO}_2$	400	41.7	2.7

Tabla 1. Resultados de conversión de NO y selectividad a  $\text{N}_2\text{O}$  al 50% de conversión.

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores de Mn y/o Fe soportados sobre zirconia y titania son activos en la reacción SCR- $\text{NH}_3$  de NO. Los catalizadores bimetalicos de Mn-Fe son los que permiten obtener la máxima conversión a temperaturas más bajas en ambos soportes. El método de incorporación de los metales en los soportes influye en la actividad catalítica, siendo lo más adecuado su introducción durante la síntesis de los soportes. Los catalizadores soportados sobre titania son más selectivos a  $\text{N}_2$  que los soportados sobre zirconia, lo que indica que hay una clara interacción entre este soporte y metal que afecta a la actividad y la selectividad del catalizador.

#### Referencias

- Z. Liu, J. Li, S.I. Woo, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 8799–8814.
- X. Liu, X. Wu, D. Weng, L. Shi, J. Rare Earths 34 (10) (2016) 1004–1009.
- K. Skalska, J. S. Miller, S. Ledakowicz, Sci. Total Environ. 408 (19) (2010) 3976–3989.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.032

## Hidrodesoxigenación de guaiacol sin H<sub>2</sub> añadido sobre catalizadores de Pt soportado en carbones dopados con nitrógeno

Juan J. Villora-Picó<sup>1\*</sup>, Wei Jin<sup>2</sup>, Laura Pastor-Pérez<sup>1,2</sup>, M. Mercedes Pastor-Blas<sup>1</sup>, Tomás Ramírez-Reina<sup>2</sup>, S. Gu<sup>2</sup>, Antonio Sepúlveda-Escribano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química inorgánica - Instituto Universitario de Materiales-, Universidad de Alicante, Alicante, España

<sup>2</sup>Department of Chemical and Process Engineering Department, University of Surrey, Guildford, GU2 7XH United Kingdom

\*[jj.villora@ua.es](mailto:jj.villora@ua.es)

### 1. Introducción

La biomasa puede utilizarse para la preparación de combustibles líquidos que pueden sustituir a los que actualmente se obtienen a partir del petróleo<sup>1</sup>. Su principal desventaja respecto a los combustibles fósiles es la presencia de grupos oxigenados en los biocombustibles que causan, entre otras cosas, una baja estabilidad, por lo que es importante eliminar estos grupos funcionales oxigenados. Para ello se han propuesto diferentes procesos, como el craqueo o la desoxigenación<sup>2</sup>. La hidrodesoxigenación (HDO) catalítica es una tecnología fundamental para la eliminación de compuestos oxigenados en los biocombustibles mediante la formación de agua utilizando hidrógeno. Los métodos clásicos de HDO utilizan catalizadores basados en metales nobles soportados en diferentes materiales, como Pt/C, Pd/C o Rh/ZrO<sub>2</sub>, pero requieren de una elevada presión de H<sub>2</sub>, lo que eleva el coste del proceso y dificulta su viabilidad. Se ha investigado como alternativa la hidrogenación *in situ*. Así, Cheng y col.<sup>3</sup> han propuesto un método para la HDO de biocombustibles produciendo hidrógeno *in situ* a partir de la oxidación del agua con metales. Sin embargo, esto presenta limitaciones relacionadas con la elevada energía que hay que introducir para la regeneración del metal.

En este trabajo se presenta un método novedoso en el que el hidrógeno no se añadirá de manera externa, sino que se generará a partir de la oxidación del agua sobre la superficie de un catalizador metálico para llevar a cabo el proceso de HDO de guaiacol. Los carbones mesoporosos ofrecen un gran número de aplicaciones en catálisis heterogénea, tanto como soporte de la fase activa como catalizadores intrínsecos, debido a los grupos funcionales que poseen sobre su superficie. El hecho de dopar estos carbones con nitrógeno mejora su estabilidad, su resistencia a la oxidación y modifica sus propiedades electrónicas, lo que puede afectar a la actividad catalítica. Se ha reportado que las partículas de Pt soportadas sobre carbones dopados con nitrógeno son más estables y se enlazan más fuertemente con el soporte. La interacción Pt-N provoca un intercambio de electrones desde el Pt al carbón dopado que aumenta la densidad electrónica del material. Además, los grupos de N actúan como centro de nucleación, lo que hace que las partículas de Pt se encuentren mucho más dispersas. El hecho de que los carbones sean mesoporosos favorece el transporte de los reactivos y los productos hacia y desde los centros activos<sup>4</sup>.

### 2. Experimental

Se han sintetizado tres tipos de soportes (etiquetados como Mel-AC, PANI-AC y PPy-AC) utilizando melamina, anilina y pirrol como fuentes de nitrógeno. Se depositó Pt (1% en peso) sobre un carbón activado comercial, AC (RGC-30), y sobre los materiales dopados con nitrógeno mediante impregnación húmeda. Para la síntesis de los carbones dopados con nitrógeno se incorporó una fuente de nitrógeno al RGC-30. Se ha preparado un soporte mediante una mezcla sólido-sólido del carbón comercial con melamina y una posterior

carbonización. Por otra parte, se ha polimerizado polipirrol (PPy) y polianilina (PANI) sobre RGC-30 y los materiales se han pirolizado a 900°C.

Los ensayos de actividad catalítica se han llevado a cabo en un reactor tipo *batch* (Parr 5500). Se han utilizado 0,2 g de catalizador y una disolución 10 % en peso de guaiacol en agua. El reactor se mantuvo a 250°C durante 4 horas en atmósfera inerte. Después de la reacción, el catalizador se recogió por filtración y los productos orgánicos fueron extraídos con acetato de etilo y analizados con un GC/MS y GC/FID.

### 3. Resultados y discusión

Los soportes se han caracterizado mediante XPS e isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C. Los resultados de XPS (Figura 1) muestran la presencia de cuatro especies de nitrógeno diferentes en los soportes. La relación entre los diferentes tipos de nitrógeno para cada uno de los soportes y la cantidad de nitrógeno superficial varían dependiendo del soporte siendo un 7% para Mel-AC, 3,25% para PPy-AC y 3,75% para PANI-AC. Las isothermas de adsorción obtenidas son de tipo IV, características de sólidos mesoporosos, lo que indica que la estructura mesoporosa del RGC-30 se mantiene. Sin embargo, el área superficial y la porosidad disminuyen ligeramente con la deposición de los polímeros en su superficie lo que indica un bloqueo parcial de la porosidad. La actividad catalítica se puede observar en la Figura 2. Curiosamente, el catalizador de Pt soportado sobre el carbón comercial es el más activo, con una conversión del 45% y un 80% de selectividad hacia productos aromáticos como fenol, cresol o catecol. Sin embargo, la muestra Pt/PANI-AC, a pesar de tener menor conversión su selectividad a productos aromáticos es del 100%, siendo predominante la formación de catecol.

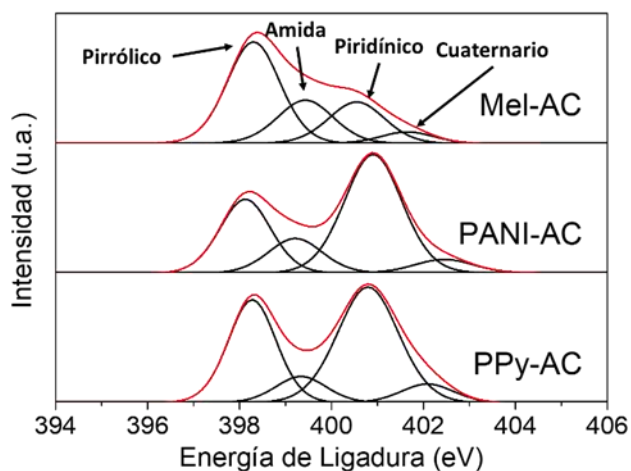


Figura 1. Espectro XPS N 1s de los soportes (Mel-AC con 7%N, PPy-AC con 3,25%N, PANI-AC con 3,75%N).

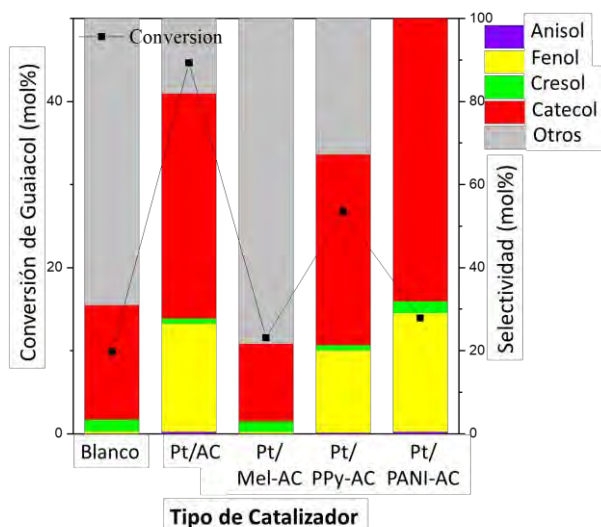


Figura 2. Comportamiento catalítico de todos los catalizadores en HDO sin el aporte externo de H<sub>2</sub>.

### 4. Conclusiones

Con los catalizadores sintetizados se han conseguido valores elevados de conversión y selectividad hacia productos parcialmente desoxigenados sin la necesidad de añadir hidrógeno o utilizar disolventes dadores de hidrógeno. Se está investigando cuál es el efecto del N, para relacionar el comportamiento catalítico con las propiedades físico-químicas de los catalizadores. La investigación en el proceso HDO con hidrógeno generado a partir de la oxidación de agua abre una nueva vía para el desarrollo de combustibles líquidos y otros productos a partir de compuestos derivados de la biomasa.

### Referencias

1. A. Gutierrez, R.K. Kaila, et al. *Catalysis Today* 147 (2009) 239-246
2. J. Chang, T. Danuthai, et al. *ChemCatChem* 5 (2013) 3041-3049
3. S. Cheng, L. Wei, M.R. Alsowij, et al. *J. Energy Inst.* 91 (2018) 163-171
4. J. Melke et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 82-90

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.033

## Síntesis de nanomateriales carbonosos mediante CCVD de metano con catalizadores de Co/CDC. Influencia de la adición de Cu o Mn.

W. Henao, P. Tarifa, F. Cazaña, N. Latorre, E. Romeo, A. Monzón\*

Instituto de Nanociencia de Aragón & Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

\*Autor principal: amonzon@unizar.es

### 1. Introducción

Durante los últimos años el uso de nanomateriales de carbono (NMCs) tales como nanotubos, nanofibras y materiales grafénicos ha recibido un gran interés industrial y científico debido a sus excelentes propiedades físico-químicas<sup>1</sup>. Entre los actuales métodos de producción, la descomposición catalítica de hidrocarburos (CCVD) es el más idóneo para la síntesis de láminas de grafeno de gran tamaño sobre obleas o soportes modelo<sup>2</sup>. No obstante, uno de los principales desafíos continúa siendo la producción de estos nanomateriales a gran escala. En este sentido, se están realizando grandes avances para obtener las condiciones de operación óptimas y así como los catalizadores más adecuados que alcancen una mayor productividad y selectividad<sup>3</sup>.

En este trabajo se presentan los resultados de la producción selectiva de estructuras laminares de carácter grafénico y de nanotubos de carbono mediante la deposición catalítica en fase vapor (CCVD), utilizando metano como fuente de carbono. Para ello se han utilizado catalizadores Co-Cu y Co-Mn soportados sobre carbón derivado de celulosa (CDC). Con objeto de optimizar el proceso CCVD se ha estudiado cómo afectan las principales variables de operación (temperatura de reacción, composición de la alimentación) sobre la cinética de crecimiento de los NMCs y sobre la calidad de estos materiales.

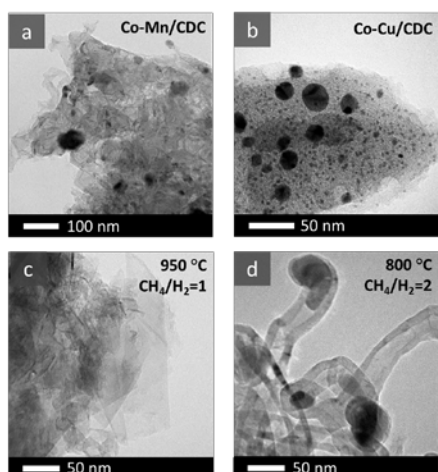
### 2. Experimental

El método de síntesis de los catalizadores, Co-Cu/CDC y Co-Mn/CDC, ya ha sido descrito anteriormente [4]. Brevemente, consta de las siguientes etapas: i) impregnación de celulosa con una disolución que contiene las sales precursoras metálicas, ii) secado a 80 °C durante 12 horas y iii) descomposición térmica a 800 °C durante 75 minutos en atmósfera reductora (15% H<sub>2</sub>, 85% N<sub>2</sub>).

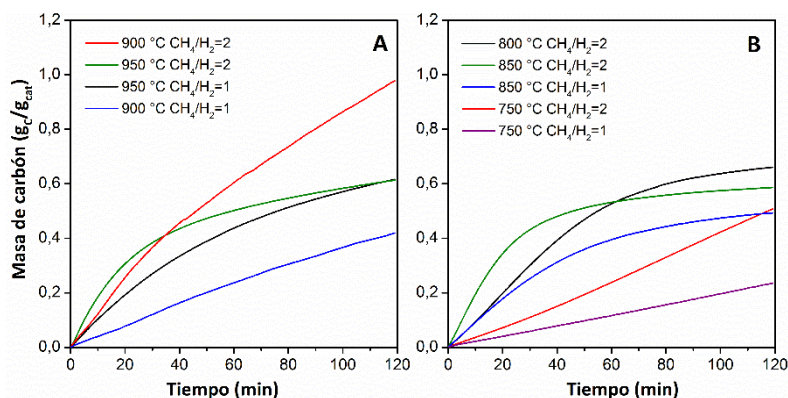
La descomposición catalítica de metano se llevó a cabo a presión atmosférica en una termobalanza (CI Electronics Ltd., modelo MK2) operada como reactor diferencial. El rango de temperatura evaluado fue de 750–950 °C, mientras que la composición de alimentación se varió de CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>=1 a CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>=2, utilizando N<sub>2</sub> como gas de balance con un caudal total de 700 cm<sup>3</sup>/min durante 120 min. La composición y propiedades estructurales de los catalizadores fueron caracterizadas mediante análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), fisisorción de N<sub>2</sub> y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). La calidad de los nanomateriales de carbono obtenidos se caracterizó por espectroscopia Raman y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

### 3. Resultados y discusión

La carga metálica, evaluada mediante TGA, de ambos catalizadores es de un 40% Co y de un 8% de Cu o Mn. El catalizador Co-Cu/CDC tiene un área superficial de 438 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro de 0,194 cm<sup>3</sup>/g, microporosidad del 87% y un diámetro medio de poro de 0,77 nm, mientras que el de Co-Mn/CDC tiene 64 m<sup>2</sup>/g, 0,117 cm<sup>3</sup>/g, 26% y 11 nm, respectivamente. Las imágenes TEM de las Figuras 1a y 1b muestran que el Co-Mn/CDC presenta una distribución monomodal de partículas metálicas con un tamaño medio de 83 nm, mientras que el Co-Cu/CDC muestra una distribución trimodal con un elevado número de partículas pequeñas (c.a. 3 nm) y una menor cantidad de partículas con diámetros en torno a 11 nm y 21 nm. Este resultado indica que la disminución en el área BET del Co-Mn/CDC puede atribuirse al taponamiento de los microporos debido a la presencia de NPs de gran tamaño. Mediante XRD se corroboró que los metales estaban en su estado metálico, no observándose picos asociados a los correspondientes óxidos.



**Figura 1.** Imágenes TEM del Co-Mn (a, c) y Co-Cu (b, d) antes y después de reacción.



**Figura 2.** Influencia de la relación de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  y la temperatura de reacción en el crecimiento de NMCs obtenidos con a) Co-Mn/CDC y b) Co-Cu/CDC

Durante la reacción se han podido obtener de forma selectiva diferentes tipos de nanoestructuras de carbono dependiendo del promotor metálico incorporado (Cu, Mn) y la temperatura de reacción. Los resultados de TEM en las Figuras 1c y 1d, indican que, por encima de 900 °C, el catalizador Co-Mn/CDC es más selectivo hacia la producción de estructuras laminares de carácter grafénico. Los espectros Raman (no presentados) indican que la calidad máxima de los MNCs formados sobre el Co-Mn/CDC se logró operando a 950 °C y  $\text{CH}_4:\text{H}_2=2$  (obteniéndose un valor de  $I_G/I_D=4,38$  y de  $I_{2D}/I_G=0,71$ ). Por otra parte, el catalizador Co-Cu/CDC es más selectivo hacia la formación de nanotubos de carbono a temperaturas de reacción inferiores a 850 °C. El efecto de las condiciones de reacción sobre la productividad de los catalizadores estudiados se muestra en la Figura 2. De manera general, la producción y velocidad de formación de MNCs se ve favorecida al aumentar la relación  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  y la temperatura. Durante la reacción, el aumento de la concentración de  $\text{CH}_4$  favorece la carburización de las NPs de Co, incrementándose la cantidad de átomos de carbono disueltos en dichas NPs. Por su parte, el incremento de la temperatura promueve una mayor velocidad de difusión de los átomos de carbono a través las nanopartículas, aumentando la velocidad de formación de los NMCs. Simultáneamente, ambos factores, temperatura y mayor relación  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , favorecen la desactivación del catalizador. La combinación todos estos factores hace que el Co-Mn/CDC alcance su máxima productividad a 900 °C (0,49 gC/gcat·h) y el Co-Cu/CDC produzca 0,3 gC/gcat·h a 800 °C. Finalmente, la diferencia en la selectividad de ambos catalizadores puede ser debida a la distinta distribución de tamaño de partícula observada. Así el Ni-Cu/CDC, con menor tamaño medio de NPS de Co, es más selectivo hacia la formación de NTCs y el de Co-Mn/CDC es más selectivo hacia la formación de materiales grafénicos de estructura laminar.

#### 4. Conclusiones

La incorporación de Cu y Mn sobre los catalizadores de Co/CDC permitió la producción selectiva de grafeno de pocas capas (Co-Mn/CDC) y nanotubos de carbono (Co-Cu/CDC) en función de la naturaleza del metal y de la temperatura de reacción. La productividad de ambos catalizadores aumenta con la temperatura y la relación  $\text{CH}_4:\text{H}_2$ . Las diferentes distribuciones de tamaño de NPs de Co, pueden ser la causa de la diferencia en la selectividad hacia los diferentes MNCs observados, NTCs en el caso de Co-Cu y materiales grafénicos en el de Co-Mn.

#### Referencias

1. W-W. Liu, S.P. Chai, A.R. Mohamed, U. Hashim, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 1171-1185.
2. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Nano Lett. 9 (2009) 30.
3. S.L. Pirard, S. Douven, J.P. Pirard, Front. Chem. Sci. Eng. 11 (2017) 280-289.
4. F. Cazaña, N. Latorre, P. Tarifa, J. Labarta, E. Romeo, A. Monzón, Catal. Today 299 (2018) 67-79.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.034

## Actividad y estabilidad de catalizadores de Ni-Mg(Ce) soportados en carbón derivado de celulosa durante la hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

**P. Tarifa<sup>1</sup>, J. Espino<sup>1</sup>, F. Cazaña<sup>1</sup>, V. Sebastián<sup>1</sup>, N. Latorre<sup>1</sup>, E. Romeo<sup>1</sup>, A. Monzón<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia de los Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

\*Autor principal: [ptarifa@unizar.es](mailto:ptarifa@unizar.es)

### 1. Introducción

Una de las estrategias para reducir el CO<sub>2</sub> atmosférico es utilizarlo como reactivo en la síntesis de combustibles. En concreto, la hidrogenación de CO<sub>2</sub> es una alternativa con un renovado interés para la obtención de metano, también denominado como gas natural sintético (SGN)<sup>1</sup>.

Esta reacción está limitada termodinámicamente y también cinéticamente, por lo que es necesario el uso de catalizadores para alcanzar productividades adecuadas<sup>2</sup>. Los catalizadores más utilizados en la metanación de CO y CO<sub>2</sub> están basados en Ni, por su alta actividad y menor coste. Sin embargo, estos catalizadores pueden desactivarse por sinterización de las partículas de Ni, o por deposición de coque. Se ha encontrado que promotores como Mg o Ce mejoran su estabilidad a aumentar la interacción entre el Ni y el soporte<sup>3</sup>.

Por otro lado, los soportes carbonosos de origen renovable, obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica presentan excelentes propiedades texturales. Así, mediante mineralización biomórfica de la biomasa, usada como bio-plantilla, se pueden preparar soportes que conservan la estructura jerárquica inicial. Además, si previamente se impregna la biomasa original con una disolución que contenga los precursores metálicos, en un solo paso, se puede obtener un catalizador con las NPs metálicas bien dispersas sobre el soporte carbonoso<sup>4</sup>. En este trabajo se presentan los resultados de actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores de Ni-Mg(Ce) soportados en carbón derivado de celulosa (CDC), en la hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

### 2. Experimental

Los catalizadores se preparan mediante impregnación a humedad incipiente de celulosa con una disolución acuosa de los metales precursores (3,5% en peso de Ni y con relación atómica Ni/Mg=1/1, NiMg, y Ni/Mg/Ce=1/0,5/0,5, NiMgCe). Tras secado a 80°C durante 12h, el sólido se descompuso térmicamente a 600°C, con una velocidad de calentamiento de 50°C/min, durante 3h en atmósfera reductora (50%H<sub>2</sub>, 50%N<sub>2</sub>). Finalmente, el catalizador se pasiva a temperatura ambiente en atmósfera inerte durante toda la noche y posterior flujo de CO<sub>2</sub> durante 1h (50mL/min de CO<sub>2</sub> y 250 de N<sub>2</sub>).

La hidrogenación de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se utilizan 100mg de catalizador previamente reducido a 500°C durante 10 min (50%H<sub>2</sub>, 50%N<sub>2</sub>). Las condiciones de reacción son las siguientes: relación molar en la alimentación: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=4/1/2; temperatura=325°C; caudal total=700 mL/min (equivalente a 0,0446 mol CO<sub>2</sub>/gcat·min; WHSV=83600 h<sup>-1</sup>). Antes y después de reacción, los catalizadores han sido caracterizados mediante adsorción de N<sub>2</sub>, TGA, XRD, XPS, espectroscopia Raman, SEM-EDX y TEM.

### 3. Resultados y discusión

Mediante adsorción de N<sub>2</sub> se ha obtenido que el catalizador NiMg/CDC tiene una superficie específica de 228 m<sup>2</sup>/g. Al sustituir parte del Mg por Ce, el catalizador obtenido casi duplica este valor llegando a 403 m<sup>2</sup>/g. Por otra parte, la presencia de Ce reduce notablemente el volumen de poros (pasando de 0,556 cm<sup>3</sup>/g del

NiMg/CDC a  $0,387 \text{ cm}^3/\text{g}$  del NiMgCe/CDC), y además aumenta el % de microporosidad (pasando del 21% del NiMg/CDC al 48% del NiMgCe/CDC).

Los difractogramas mostrados en la Figura 1 indican la presencia de NPs de Ni, MgO y/o CeO<sub>2</sub> dispersas sobre un soporte carbonoso amorfo. En cuanto al tamaño de cristalita, el NiMgCe/CDC muestra tamaños mucho menores (pasando de Ni de 17 nm en el NiMg/CDC a 8 nm en el NiMgCe/CDC), llegando a no ser detectable el MgO. Las imágenes SEM-EDX y TEM (no mostradas) indican además que, en ambos catalizadores, estas NPs se encuentran homogéneamente dispersas sobre el soporte y en alta interacción. Así, por ejemplo, para la muestra NiMg/CDC la mayor parte de las partículas (~63%) presentan diámetros entre 6 y 14 nm.

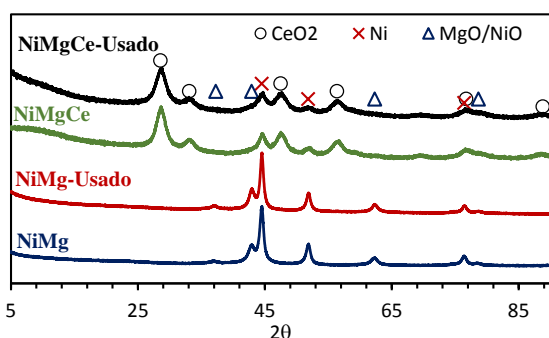


Figura 1. XRD de los catalizadores antes y después (Usado) de reacción.

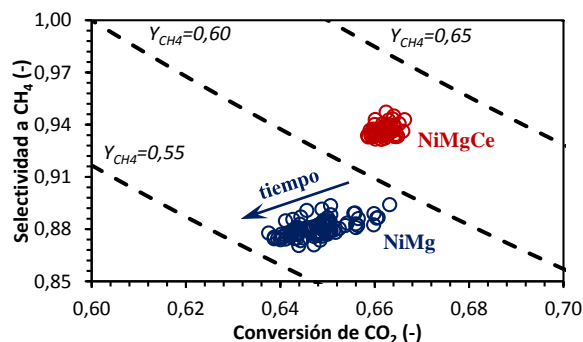


Figura 2. Evolución de la conversión, selectividad y rendimiento a metano obtenidos para los catalizadores.

En la Figura 2 se muestran los resultados de Selectividad a CH<sub>4</sub> vs. Conversión de CO<sub>2</sub>, indicando también las líneas de isorendimiento a CH<sub>4</sub> ( $Y_{CH_4}$ ). El mayor rendimiento a metano (ca. 62%) se obtiene con el catalizador NiMgCe/CDC dado que es el más activo ( $X_{CO_2} > 66\%$ ) y selectivo a CH<sub>4</sub> (ca. 94%), siendo además el más estable durante la reacción. Por el contrario, el catalizador de NiMg/CDC, que es igual de activo inicialmente, se desactiva con el tiempo. De análisis de los histogramas obtenidos a partir de las imágenes TEM realizadas después de reacción se observa que su distribución de tamaño es más ancha, indicando que la sinterización de las NPs de Ni durante la reacción pueden ser la causa de la pérdida a actividad. Así, la frecuencia relativa de las partículas mayores a 16 nm aumenta mientras que de las de menor tamaño disminuye. Estos resultados están en concordancia con los resultados de XRD donde el tamaño de cristalita del Ni aumenta de 17 a 19 nm y de 9 a 13 en el caso del MgO.

#### 4. Conclusiones

La técnica de mineralización biomórfica en una sola etapa de celulosa impregnada con precursores de Ni, Mg y/o Ce es efectiva para la preparación de catalizadores metálicos soportados con propiedades texturales adecuadas. Las NPs de Ni, MgO y CeO<sub>2</sub> presentan distribuciones de tamaño relativamente estrechas, quedando bien dispersas sobre el soporte carbonoso.

Los catalizadores obtenidos han mostrado ser muy activos en la metanación de CO<sub>2</sub> trabajando a elevados valores de WHSV ( $83600 \text{ h}^{-1}$ ). Así, con el catalizador de NiMgCe/CDC se alcanza un 62% de rendimiento a metano, manteniendo una selectividad del 94%. Además, este catalizador es estable tras 8h de reacción. El catalizador sin Ce, NiMg/CDC, muestra una caída del 3% de conversión a 8 horas debido a la sinterización de las nanopartículas metálicas. Este fenómeno probablemente está causado por la menor interacción desarrollada entre las nanopartículas de Ni y el soporte en el catalizador de NiMg/CDC. La presencia de Ce favorece dicha interacción y permite obtener catalizadores más estables.

#### Referencias

1. W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3703-3727.
2. J-N. Park, E. McFarland, Journal of Catalysis. 266 (2009) 92-97.
3. Le T. A., Kim M.S., Lee S.H., Kim T. W., Park E. D., Catal. Today 293 (2017) 89-96.
4. F. Cazaña, A. Galetti, C. Meyer, V. Sebastián, M.A. Centeno, E. Romeo, A. Monzón, Catalysis Today 301 (2018) 226-238.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.035

## Reformado con vapor de bio-oil completo sobre catalizadores de Rh soportados Naiara García-Gomez\*, Beatriz Valle, Aingeru Remiro, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo

Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco, Bilbao, España.

\*Autor principal: naiara.garciag@ehu.eus

### 1. Introducción

Actualmente, cada vez más estudios apuestan por el hidrógeno como vector energético en diversos sectores [1]. Su producción mediante reformado con vapor (SR) de una fuente renovable como el bio-oil (líquido de la pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica) es un proceso medioambientalmente interesante dado que reduce las emisiones netas de CO<sub>2</sub> [2]. La operatividad de este proceso está dificultada por los problemas de obstrucción y elevada desactivación de catalizadores que producen diversos compuestos del bio-oil (principalmente los de naturaleza fenólica). Los catalizadores más utilizados son los basados en Ni y metales nobles, como Rh [3]. Un catalizador comercial de Rh/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (2Rh/ZDC) resultó ser más activo y estable en el reformado de bio-oil que el de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por la menor deposición de coque y menor sinterización metálica [4], si bien sufre una ligera pérdida irreversible de actividad, atribuida a la oclusión de una pequeña cantidad de cristales de Rh por el soporte por la elevada temperatura del reformado [5].

El objetivo de este trabajo ha sido proponer un catalizador que mejore las prestaciones en el SR del bio-oil del comercial de 2Rh/ZDC. Para ello se han abordado dos vías de actuación: i) someter al catalizador 2Rh/ZDC a tratamientos de estabilización, buscando evitar la desactivación irreversible; ii) sintetizar catalizadores de Rh soportados en La<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LaAl).

### 2. Experimental

El bio-oil, suministrado por BTG (*Bioliqids Bv*, The Netherlands), se ha obtenido a partir de la pirólisis rápida de serrín de pino. El catalizador comercial 2Rh/ZDC (2% de Rh, suministrado por *Fuel Cell Materials*,) se ha sometido a dos pretratamientos: i) calcinación en horno a 750 °C durante 4 h (c-2Rh/ZDC); ii) hidrotreamiento (en corriente de vapor en el reactor) durante 2 h a 700 °C (ht-2Rh/ZDC). Los catalizadores soportados en LaAl se han preparado por impregnación a humedad incipiente, con un 10% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y con dos contenidos de Rh: 2% (2RhLaAl) y 0.5% (0.5RhLaAl). Ambos se han calcinado a 700°C y tamizado entre 150-250 μm. Los catalizadores frescos y desactivados se han caracterizado por adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La cantidad y naturaleza del coque depositado en el catalizador desactivado se ha analizado mediante oxidación a temperatura programada (TPO).

Se ha utilizado un equipo de reacción (*Microactivity Reference*) con dos etapas [6]. En la primera (etapa térmica a 500 °C), se produce la deposición controlada de lignina pirolítica, lo que minimiza los problemas de operación y la desactivación del catalizador en la posterior etapa catalítica. Ésta se ha realizado en un reactor de lecho fluidizado, a 700°C, con una relación molar vapor/carbono (S/C) de 6, y un tiempo espacial de 0.048 g<sub>Rh</sub>h/g<sub>Bio-oil</sub>. Antes de la reacción, los catalizadores se reducen *in situ* (con 10% v/v de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) durante 2 h a 700 °C.

### 3. Resultados y discusión

Para todos los catalizadores, la evolución con el tiempo de la conversión del bio-oil (Figura 1a) y de los rendimientos de productos (mostrados en la Figura 1b para el catalizador 2RhLaAl) sigue una misma pauta [5]: hay dos periodos diferenciados de rápida desactivación (si bien el primero solo supone una ligera disminución de conversión) y un periodo intermedio pseudoestable, cuya duración es mayor en los

catalizadores soportados sobre LaAl, y que se acorta notablemente al someter el catalizador 2Rh/ZDC a calcinación o hidrotratamiento. El primer periodo de rápida desactivación afecta selectivamente al reformado de CH<sub>4</sub> (cuyo rendimiento aumenta rápidamente en ese periodo) y de algunos compuestos oxigenados (los menos reactivos). En el periodo pseudoestable hay ligera disminución de los rendimientos de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y aumento del CO e hidrocarburos ligeros (HCs), lo que indica que se ve ligeramente afectada la reacción WGS y el reformado de HCs (más apreciablemente en los catalizadores soportados en LaAl). En el segundo periodo de rápida desactivación disminuyen acusadamente los rendimientos de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y en menor medida el de CO, y aumenta notablemente el de HCs ligeros. Mediante ciclos de reacción-regeneración se ha comprobado que el primer periodo de desactivación es irreversible para todos los catalizadores.

Los perfiles TPO de todos los catalizadores muestran dos dominios de combustión de coque; el de menor temperatura asociado a coque sobre el metal (encapsulante) y el de mayor temperatura sobre el soporte. La presencia de CeO<sub>2</sub> en el soporte promueve una más rápida combustión de ambos tipos de coque. El orden de estabilidad de los catalizadores es coherente con el contenido total de coque depositado, que sigue el orden (c-2Rh/ZDC ~ ht-2Rh/ZDC) > 2Rh/ZDC > (0.5RhLaAl ~ 2RhLaAl).

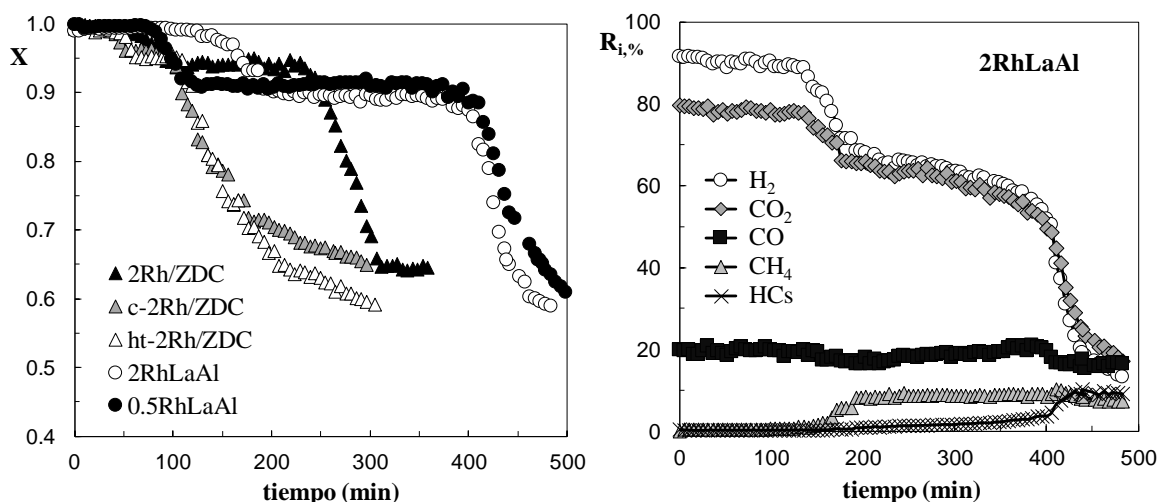


Figura 1. Evolución con el tiempo de (a) la conversión para los diferentes catalizadores y (b) el rendimiento de productos para el catalizador 2RhLaAl. Condiciones de reacción: 700°C; S/C, 6; tiempo espacial, 0.048 g<sub>Rh</sub>/g<sub>bio-oil</sub>.

#### 4. Conclusiones

La existencia de 2 periodos de desactivación diferenciados, con un periodo pseudoestable intermedio entre ambos, es característica de los catalizadores de Rh soportados en CeZr y en LaAl, siendo irreversible la pérdida de actividad originada en el primer periodo. La calcinación y el hidrotratamiento del catalizador comercial no son eficaces, dado que no evitan la pérdida irreversible y sin embargo conllevan mayor deposición de coque y, por tanto, menor estabilidad. Los catalizadores de Rh soportados sobre LaAl son más estable que el catalizador comercial, dado que la presencia de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el soporte atenúa la deposición de coque.

#### Referencias

1. P.E.V. de Miranda, en Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies: Hydrogen Production and Practical Applications in Energy Generation, Academic Press, 2019, pp. 1-38.
2. C. Wu, Q. Huang, M. Sui, Y. Yan, F. Wang, Fuel Processing Technology, 89 (2008) 1306-1316.
3. A.A. Lemonidou, P. Kechagiopoulos, E. Heracleous, S. Voutetakis, The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals (2013) Chapter 14.
4. A. Remiro, A. Arandia, J. Bilbao, A.G. Gayubo, Energy Fuels, 31 (2017) 7147-7156.
5. A. Remiro, A. Ochoa, A. Arandia, P. Castaño, J. Bilbao, A.G. Gayubo, International Journal of Hydrogen Energy, 44 (2019) 2623-2632.
6. A. Remiro, B. Valle, A.T. Aguayo, J. Bilbao, A.G. Gayubo, Energy Fuels, 27 (2013) 7549-7559.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.036

## Efecto de la salinidad en el reformado en fase acuosa de aguas residuales de la industria de producción de zumos de frutas

A. S. Oliveira<sup>1\*</sup>, B. Saenz de Miera<sup>1</sup>, J. A. Baeza<sup>1</sup>, L. Calvo<sup>1</sup>, J. J. Rodriguez<sup>1</sup>, M.A. Gilarranz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

\*Autor principal: [adriana.souzade@uam.es](mailto:adriana.souzade@uam.es)

### 1. Introducción

El reformado en fase acuosa (APR, *aqueous phase reforming*) es un proceso catalítico que permite la valorización de compuestos orgánicos oxigenados a través de la producción de gases combustibles, fundamentalmente H<sub>2</sub> y/o alcanos. Este proceso se realiza en fase líquida en condiciones de operación (473–523 K, 15–50 bar) en las que la reacción de *water gas-shift* (WGS) se ve favorecida, lo que genera productos gaseosos con mayores rendimientos a H<sub>2</sub> y menores cantidades de CO<sup>1</sup>.

En el proceso de APR se han probado diversas alimentaciones, así como distintos sistemas catalíticos<sup>1</sup>. Otra aplicación recientemente evaluada en el contexto de APR es el tratamiento de aguas residuales integrado con la valorización de estos residuos<sup>2</sup>. Así, las aguas residuales provenientes de la industria de producción de zumos de frutas podrían ser buenas candidatas para el tratamiento mediante APR, debido a su composición y elevada carga orgánica. Sin embargo, este tipo de efluente puede contener elevada cantidad de sales, lo que podría dificultar el tratamiento y afectar los rendimientos del proceso. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la salinidad de las aguas residuales de zumos de frutas en el proceso de APR. Para ello, se han utilizado 3 sales ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y NaCl) con 2 concentraciones diferentes.

### 2. Experimental

El catalizador se preparó con un 3% de Pt mediante impregnación a humedad incipiente empleando como soporte un negro de humo (ENSACO 250G) y como precursor de Pt una disolución de ácido hexacloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 8 % en peso en H<sub>2</sub>O). El agua sintética residual de zumos de frutas (ARZF) fue preparada simulando un agua residual real<sup>3</sup> basada en glucosa, fructosa, ácido cítrico, ascórbico y galacturónico. Además, se utilizó KOH para elevar el pH del efluente hasta 10.

Para analizar el efecto de la salinidad de la alimentación, se prepararon aguas residuales con distintas concentraciones de sales, teniendo en cuenta las concentraciones de nitrógeno total, fósforo total, cloruros y sulfatos para este tipo de agua. Para la concentración más alta de sales (ARZF-ACS), se adicionaron 300,5 mg / L de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 26,7 mg / L de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y 640,5 mg / L de NaCl, mientras que, para la concentración más baja de sales (ARZF-BCS) la concentración fue la mitad de la antes indicada.

Las reacciones se realizaron en reactores tipo batch (BR100, Berghoff) a 493 K y 26-28 bar, durante 4 h, usando 15 mL de efluente y 0,3 g de catalizador, bajo agitación constante a 500 rpm y atmósfera de Ar. Los efluentes iniciales y finales se caracterizaron mediante análisis de carbono orgánico total (COT) (TOC-VCSH, Shimadzu) y demanda química de oxígeno (DQO); según el método estándar ASTM D1252. Los gases generados se analizaron mediante GC/FID/TCD (7820A, Agilent).

### 3. Resultados y discusión

Se estudió el efecto de la salinidad en el comportamiento catalítico mostrando la eliminación de COT y DQO, el volumen de gases producidos, la composición de la fracción gaseosa, la conversión de carbón a gases (*CC gas*) y los rendimientos a H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (*RH<sub>2</sub>* y *RCH<sub>4</sub>*) después de las reacciones para las distintas salinidades

estudiadas y para el experimento libre de sales (Tabla 1). Se alcanzaron valores de eliminación en torno al 60 % para el COT, no observándose diferencias significativas en el intervalo de salinidad estudiado.

No se observaron diferencias relevantes entre los experimentos realizados con el agua residual sin sales y con la concentración de sales más baja. El volumen de gases producidos, *CC gas* y el porcentaje de CO<sub>2</sub> y alcanos en el gas fueron ligeramente mayores en los experimentos realizados con ARZF-BCS. Sin embargo, el *RH<sub>2</sub>* aumentó alrededor del 20 % en el ensayo realizado libre de sales. En el caso del ARZF-ACS el valor de *CC gas* y el volumen de gas producido se redujeron alrededor del 20 % y el *RH<sub>2</sub>* mostró una disminución de más del 45 %, respecto al experimento desarrollado con el efluente libre de sales. Estos resultados concuerdan con los resultados publicados por Lehnert y Claus <sup>4</sup>, quienes observaron que debido al efecto de las sales inorgánicas la producción de H<sub>2</sub> a partir del glicerol disminuyó significativamente. Asimismo, el catalizador sufrió una elevada desactivación tras 4 h de reacción. Boga *et al.* <sup>5</sup> también estudiaron el efecto de las impurezas del glicerol en el proceso de APR y observaron que el aumento de la concentración de NaCl conducía a una elevada disminución de la conversión del glicerol y de la selectividad a H<sub>2</sub>, atribuida al bloqueo o envenenamiento de los sitios activos de los catalizadores. Otra posible causa para la disminución de la producción de gases es la desactivación de los catalizadores por la acumulación de coque y char en los ensayos con aguas con mayor contenido de sales <sup>6</sup>.

**Tabla 1.** Eliminación de COT y DQO, volumen de gases, composición de la fracción gaseosa, *CC gas*, *RH<sub>2</sub>* y *RCH<sub>4</sub>* obtenidos en las reacciones de APR.

Efluente	Eliminación (%)		Volumen de gas (mL)	Composición (% mol)					<i>CC gas</i> (%)	<i>RH<sub>2</sub></i> (mmol H <sub>2</sub> / g DQO)	<i>RCH<sub>4</sub></i> (mmol CH <sub>4</sub> / g DQO)
	COT	DQO		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			
ARZF	61,5	51,0	40,6	40,8	45,1	11,3	2,0	0,8	36,7	7,8	2,1
ARZF-BCS	62,8	50,5	42,9	38,1	46,4	12,3	2,7	0,5	40,6	6,5	2,1
ARZF-ACS	64,6	35,7	29,9	35,1	48,6	13,3	2,3	0,7	29,4	4,1	1,5

#### 4. Conclusiones

Los experimentos realizados mostraron que la salinidad en los efluentes ejerce un efecto negativo en el comportamiento catalítico, si bien no afecta significativamente a la eliminación de TOC. Cuando la concentración de sales en las aguas residuales aumentó en el efluente, el volumen de gas producido, *CC gas*, *RH<sub>2</sub>* y *RCH<sub>4</sub>*, disminuyeron significativamente. Este comportamiento puede ser atribuido al bloqueo o envenenamiento de los sitios activos del catalizador debido a las sales.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación (CTQ2015-65491-R). A. S. Oliveira y B. Saenz de Miera también agradecen la financiación mediante los contratos BES-2016-077244 y PEJD-2017-PRE/AMB-3670, respectivamente.

#### Referencias

1. R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright and J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 171–186.
2. A. S. Oliveira, J. A. Baeza, L. Calvo, N. Alonso-Morales, F. Heras, J. J. Rodríguez and M. A. Gilarranz, *Appl. Catal. B Environ.* 245 (2019) 367–375.
3. H. El-Kamah, A. Tawfik, M. Mahmoud and H. Abdel-Halim, *Desalination* 253 (2010) 158–163.
4. K. Lehnert and P. Claus, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2543–2546.
5. D. A. Boga, F. Liu, P. C. A. Bruijninx and B. M. Weckhuysen, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 134–143.
6. J. Remón, J. Ruiz, M. Oliva, L. García and J. Arauzo, *Energy Convers. Manag.* 124 (2016) 453–469.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.037

## Estudio de catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> con distinta nanomorfología para reformado de etanol

**Patricia Pérez-Bailac \***, Laura Pascual, Vicente Cortés Corberán, Arturo Martínez Arias

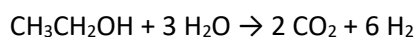
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC, Madrid, España

\*Autor principal: [patricia.perez@csic.es](mailto:patricia.perez@csic.es)

### 1. Introducción

El hidrógeno es uno de los combustibles que mayor interés suscita como alternativa a los derivados del petróleo. Es por ello necesaria la investigación para mejorar los procesos de obtención de hidrógeno.

Una de las reacciones más importantes es la reacción de reformado de etanol (ESR) [1] que se emplea para obtener hidrógeno a partir de etanol proveniente de biomasa:



Los sistemas Ni/CeO<sub>2</sub> son buenos catalizadores para esta reacción.

Además, se sabe que la actividad de un catalizador heterogéneo está relacionada con su microestructura, es decir, con los sitios activos.

En este contexto, nos propusimos estudiar catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> con distinta nanoforma, que exponen distintas caras cristalinas de CeO<sub>2</sub>: cubos principalmente (100), varillas (110) y (100), esferas (111) y (100) y octaedros (111). El objetivo principal es conocer las interacciones entre componentes que resulten óptimas para el proceso catalítico.

### 2. Experimental

Los soportes se han obtenido mediante dos tipos de síntesis [2]. En todos los casos, se han empleado como precursores Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y una base:

-Síntesis hidrotermal para los sistemas tipo cubo, varillas y octaedros.

-Síntesis mediante microemulsión para las esferas.

Posteriormente, y tras calcinación, se ha realizado impregnación húmeda con una disolución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O para conseguir una carga de níquel del 8% en peso.

Los sistemas catalíticos se han caracterizado mediante: XRD, área BET, TEM, Raman y XPS.

Los catalizadores se han pretratado durante 1 h en O<sub>2</sub>, antes de emplearlos en la reacción de reformado.

### 3. Resultados y discusión

En la *Figura 1* se muestran resultados de actividad catalítica obtenidos para la reacción de ESR. Todos los sistemas tienen un comportamiento similar, pero se observan diferencias dependiendo de la nanoforma empleada. Las varillas son el catalizador más activo inicialmente, sin embargo, presentan una rápida desactivación. Los octaedros tienen, también, una elevada reactividad inicial y una desactivación algo más lenta. Las esferas, presentan una menor actividad inicial, aunque se desactivan más lentamente. Los cubos presentan un comportamiento parecido.

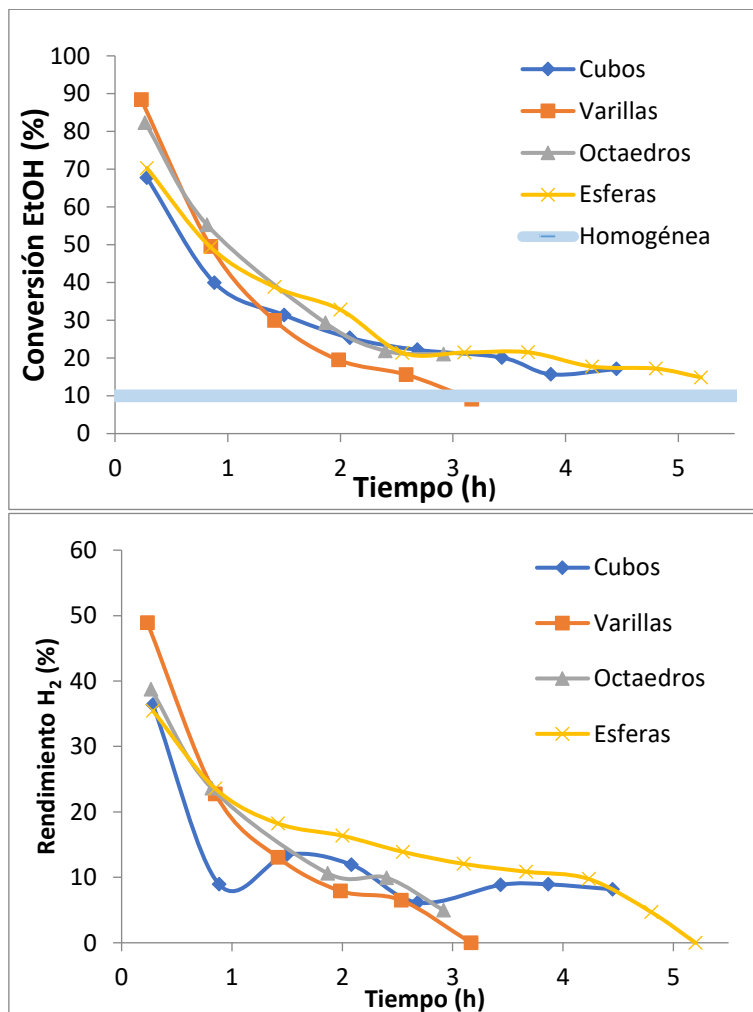


Figura 1. Conversión de etanol respecto al tiempo para los distintos sistemas (izquierda) y rendimiento de H<sub>2</sub> (derecha).

Una tendencia similar, a la observada en la actividad, se observa en los rendimientos de hidrógeno para los distintos sistemas, como se muestra en la *Figura 1*.

Los datos de TEM de los catalizadores confirman la presencia de las diferentes nanoformas mencionadas, cuyas áreas específicas entre 18 y 100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. El níquel se encuentra, como cabía esperar, en la superficie de las muestras, aunque no se puede descartar que una pequeña cantidad se haya introducido en la red del CeO<sub>2</sub> durante la preparación en algún caso.

#### 4. Conclusiones

Los datos de actividad catalítica para ESR empleando catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> en correlación con los datos de caracterización ponen de manifiesto diferencias en función de la cara expuesta en la superficie del CeO<sub>2</sub>. Se evidencian diferencias tanto en términos de actividad y selectividad a diferentes productos como en el grado de desactivación por la formación de depósitos carbonosos que se produce en cada caso. Estas propiedades se pueden correlacionar con las características de los catalizadores en cuanto a la dispersión respectiva del níquel y el grado de interacción con el soporte en cada caso, que mejoran las propiedades catalíticas de los sistemas.

#### Referencias

1. T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 44 (2015) 132-148.
2. J. Han, H. Kim, S. Yoon, H. Lee. *J. Mol. Catal. A Chem.* 335 (2011) 82-88



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.039

## Influencia de los centros ácidos en catalizadores tipo Ag-Zeolitas en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO

J. Martínez-Ortigosa<sup>1</sup>, C.W. Lopes<sup>1</sup>, K. Góra-Marek<sup>2</sup>, G. Agostini<sup>3</sup>, K. Tarach<sup>2</sup>, A. E. Palomares<sup>1</sup>, F. Rey<sup>1</sup>, T. Blasco<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Univesitat Politècnica de València, 46022 Valencia, Spain

<sup>2</sup> Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland

<sup>3</sup> CELLS-ALBA, Carretera B.P. 1413, Cerdanyola del Vallès, 08290 Barcelona, Spain

\*tblasco@itq.upv.es

### 1. Introducción

El estudio de nanopartículas metálicas soportadas sobre diferentes materiales es un tema de gran interés debido a las propiedades catalíticas en numerosas reacciones de interés industrial o medioambiental. Las Ag-Zeolitas, se han utilizado como catalizadores en distintas reacciones, incluyendo la eliminación de contaminantes nitrogenados.<sup>1,2</sup> La reacción de oxidación catalítica selectiva de NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-SCO) ha despertado interés por su aplicación potencial para la eliminación del amoníaco sin reaccionar que se emite en los procesos de reducción catalítica selectiva (SCR).<sup>3</sup> Trabajos publicados recientemente sugieren que la actividad catalítica de los catalizadores de Ag en la oxidación del NH<sub>3</sub> y su selectividad hacia el N<sub>2</sub> dependen de varios factores: 1) las especies de plata presentes en el catalizador, especialmente el estado de oxidación, 2) el tamaño de las partículas de Ag<sup>0</sup> y 3) la cantidad de plata incorporada en el catalizador.<sup>2,3</sup>

El objeto de este trabajo es determinar la influencia de los cationes alcalinos (Na<sup>+</sup>), los centros ácidos Brønsted (H<sup>+</sup>) y la presencia de aluminio *extra red* (EFAL) en zeolitas en las especies de Ag formadas y las propiedades catalíticas en la reacción NH<sub>3</sub>-SCO. Para ello, se han utilizado tres zeolitas FAU comerciales: CBV-100, CBV-300 y CBV-500. Las Ag-Zeolitas reducidas se caracterizaron por distintas técnicas y se probaron en la reacción de NH<sub>3</sub>-SCO con objeto de identificar las especies activas.

### 2. Experimental

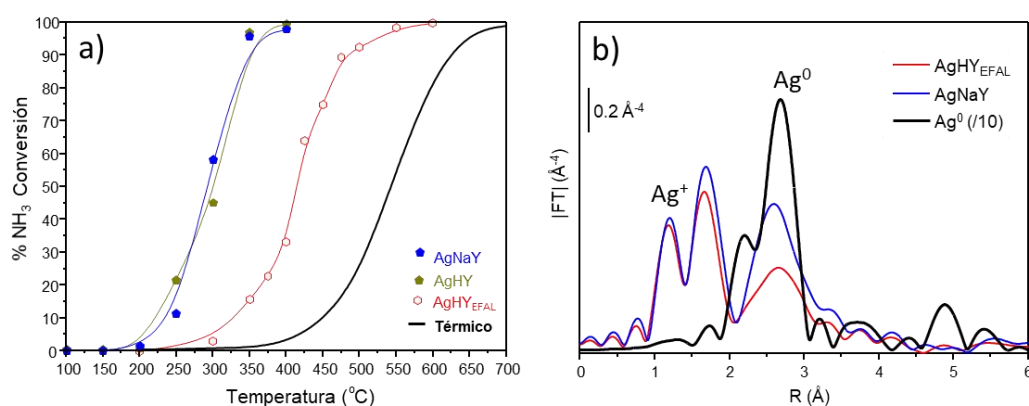
Los catalizadores se prepararon utilizando tres zeolitas tipo FAU comerciales: CBV-100 (Na/Al=1) (zeolita NaY), CBV-500 (Na/Al=0 y EFAL) (HY<sub>EFAL</sub>) y CBV-300 (Na/Al=0.1). La última se lavó repetidas veces con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> hasta la eliminación completa del Na<sup>+</sup> (zeolita HY). Las Ag-Zeolitas se prepararon por intercambio iónico en fase líquida (24h, T<sub>amb</sub> y agitación) con la cantidad deseada de AgNO<sub>3</sub> para obtener una relación Ag/Al=0.30 en todas ellas, resultando los catalizadores AgNaY, AgHY<sub>EFAL</sub> y AgHY, respectivamente. A continuación se filtraron y lavaron con la abundante agua destilada y se secaron a 100°C durante toda la noche. Las zeolitas intercambiadas se redujeron en atmósfera de hidrógeno a 400°C durante 3,5h. Los materiales resultantes se caracterizaron mediante DRX, SEM-EDX, UV-Vis, RMN de <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si, HRTEM y FTIR<sup>4</sup> y XAS<sup>5</sup> en condiciones *in situ*. La actividad catalítica se midió en un reactor lecho fijo utilizando como alimento una mezcla de gases con la siguiente composición: 500 ppm de NH<sub>3</sub>, 7 vol% O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, con un valor de WHSV de 192.000 mL·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. Los gases de salida fueron analizados por tres analizadores que permiten monitorizar NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O y los NOx.

### 3. Resultados y discusión

Los análisis químicos realizados mediante SEM-EDX de las Ag-Zeolitas dieron relaciones molares de Si/Al ≈ 2.7 y Ag/Al ≈ 0.3 similar para todas ellas. Sin embargo, el análisis de RMN de <sup>29</sup>Si de la zeolita AgHY<sub>EFAL</sub> dio lugar a una relación Si/Al ≈ 5.5 de red, y el <sup>27</sup>Al mostró la presencia de especies *extra red*. En los difractogramas de los catalizadores reducidos se observan 4 picos adicionales a los de la zeolita debidos a la presencia de partículas de Ag<sup>0</sup>. Asimismo, las especies de Ag<sup>0</sup> detectadas mediante espectroscopia de UV-Vis

fueron las mismas en las tres Ag-Zeolitas: una banda atribuida a  $\text{Ag}_n^{6+}$  y  $\text{Ag}_n^0$  a 275 nm y otra banda a 425 nm debida a la presencia de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$  de mayor tamaño.<sup>2</sup> La naturaleza y tamaño de estas especies fue estudiada por XAS y HR-TEM resultando ser nanopartículas de tipo *bulk* (i.c. = 12) con un tamaño promedio de  $12 \pm 9$  nm en todos los casos.<sup>5</sup> Los resultados de la actividad catalítica en la reacción de  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  se muestran en la **Figura 1a**, y se observan dos comportamientos completamente diferentes observándose que las zeolitas que no presentan EFAL tienen una actividad notablemente superior.

En la **Figura 1b** se muestra la Transformada de Fourier (FT) del espectro de XAS de los catalizadores AgNaY y AgHY<sub>EFAL</sub> medidos en condiciones de reacción a 300°C además de la FT de la muestra completamente reducida, donde no se observa contribución de especies tipo  $\text{Ag}^+$ . Es posible ver como en condiciones de reacción, la contribución Ag-Ag disminuye en ambos casos, es decir, la plata se está re-oxidando aunque más rápidamente para el catalizador AgHY<sub>EFAL</sub>.



**Figura 1.** a)  $\text{NH}_3\text{-SCO}$  y b) *in situ* XAS a 300°C de los catalizadores preparados.

La **Tabla 1** muestra el análisis cuantitativo de las especies de Ag presentes en el catalizador, después de haber sido expuesto a condiciones de reacción, realizado mediante FTIR utilizando CO como molécula sonda.<sup>4</sup> Los resultados indican una mayor facilidad de re-oxidación de las especies de Ag en la muestra AgHY<sub>EFAL</sub> siendo prácticamente reversible el proceso de reducción-oxidación.

**Tabla 1.** Análisis cuantitativo de las especies de Ag en los catalizadores probados en reacción.

(μmol/g)	AgNaY		AgHY		AgHY <sub>EFAL</sub>	
	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>0</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>0</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>0</sup>
Reducida	0	300	0	200	0	250
$\text{NH}_3\text{-SCO}$	125	187	295	85	550	10

#### 4. Conclusiones

Se han preparado catalizadores de Ag-zeolitas utilizando tres zeolitas tipo FAU comerciales con diferentes propiedades fisicoquímicas. Los catalizadores reducidos con  $\text{H}_2$  contienen fundamentalmente nanopartículas de Ag *bulk* para la reacción de  $\text{NH}_3\text{-SCO}$ . Los estudios en condiciones de reacción indican que las nanopartículas de Ag se re-oxidan durante la reacción, y este proceso es mucho más acusado en la zeolita que contiene especies de aluminio *extra red*.

#### Referencias

- L. Chmielarz, M. Jablonska, *RSC adv.*, 5 (2015) 43408.
- Z. Qu, H. Wang, S. Wang, H. Cheng, Y. Quin, Z. Wang, *Applied Surface Science*, 316 (2014) 373.
- F. Wang, J. Ma, G. He, M. Chen, C. Zhang, H. He, *ACS Catal.*, 8 (2018) 2670.
- K. Tarach, K. Góra-Marek, M. Chrzan, S. Walas, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 23751
- G. Agostini, S. Usseglio, E. Groppo, C. Prestipino, S. Bordiga, A. Zecchina, PL. Solari, C. Lamberti, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 1343.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.040

---

## Estudio espectroscópico *operando* DRIFTS-MS del efecto promotor del potasio sobre un catalizador Ni-K/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en la reacción de reformado seco de metano

Lola Azancot<sup>\*</sup>, Luis F. Bobadilla, Francisca Romero-Sarria, Miguel A. Centeno y José A. Odriozola

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Av. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla (Spain)

\*Autor principal: [lola.azancot@icmse.csic.es](mailto:lola.azancot@icmse.csic.es)

### 1. Introducción

Desde un punto de vista medioambiental, la producción de gas de síntesis mediante reformado seco de metano es una alternativa muy interesante, ya que utiliza como materia prima los dos gases principales causantes del efecto invernadero, metano y CO<sub>2</sub>. Alcanzar un conocimiento profundo de este proceso catalítico es fundamental para desarrollar de forma racional catalizadores más eficientes en términos de actividad, selectividad y estabilidad. La espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) es una técnica muy adecuada para analizar las especies adsorbidas en la superficie del catalizador durante la reacción y elucidar el mecanismo estableciendo una correlación entre la estructura/composición del catalizador y su comportamiento catalítico. La metodología basada en el estudio del comportamiento del catalizador en condiciones de reacción se conoce habitualmente con el término en latín *operando*. En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio mecanístico del efecto que tiene el potasio como promotor en un catalizador Ni-K/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre la reacción de reformado seco de metano usando la metodología *operando* DRIFTS-MS.

### 2. Experimental

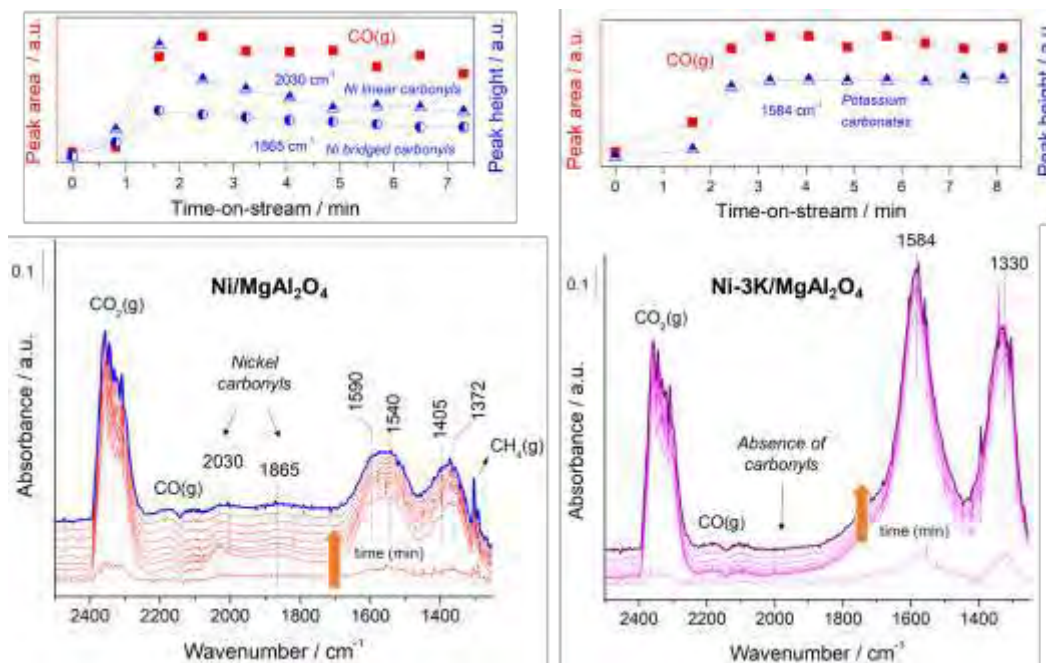
Un soporte basado en una estructura tipo espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fue preparado usando el método de coprecipitación y calcinado a 900 °C durante 24 h para obtener un óxido mixto altamente homogéneo. Este soporte se impregnó conjuntamente con una carga del 10 wt.% de níquel y 3 wt.% de potasio, y el sólido resultante se calcinó a 500 °C durante 4h. Análogamente, se preparó un catalizador sin potasio y ambos catalizadores fueron nominados Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Ni-3K/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. El grado de interacción Ni-K fue evaluado usando diferentes técnicas de caracterización (XRD, XPS, espectroscopia UV-Vis, HRTEM, TPR y TPSR de metano).

El estudio *operando* DRIFTS fue llevado a cabo usando una celda de reacción Praying-Mantins suministrada por Harricks y la corriente gaseosa fue analizada *on-line* a través de un espectrómetro de masas (MS). El catalizador fue reducido *ex situ* a 800 °C y posteriormente *in situ* a 550 °C usando un flujo de 100 mL min<sup>-1</sup> de 50% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. La reacción de reformado seco de metano fue evaluada en función del tiempo a una temperatura de 550 °C y 1 bar usando una relación molar CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 1/1/8 con un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados y discusión

De forma general, los resultados de caracterización indican que tras la activación los catalizadores están formados por partículas dispersas de níquel metálico con un tamaño medio comprendido entre 10 y 20 nm, y existe un íntimo contacto entre el potasio y el níquel. Aparentemente, las partículas de níquel se encuentran recubiertas por las de potasio. En la figura 1 se presenta la evolución de los espectros IR obtenidos en función del tiempo bajo condiciones de reacción de reformado seco de metano para ambos catalizadores. Como puede observarse, en los instantes iniciales de reacción comienza a producirse CO en fase gaseosa (acompañado de H<sub>2</sub> analizado por MS), y la superficie del catalizador queda recubierta de

diferentes especies adsorbidas. En el caso del catalizador  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ , las bandas que aparecen en la región  $1300 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  indican que el  $\text{CO}_2$  se adsorbe sobre los centros básicos de la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  formando carbonatos con diferente geometría (monodentados y bidentados) [1, 2]. Además, también se observa que aparecen bandas asociadas a carbonilos de níquel con diferente coordinación ( $2030$  y  $1865 \text{ cm}^{-1}$ ). La presencia de estas especies indica que el  $\text{CO}_2$  se disocia sobre los centros metálicos de níquel para producir  $\text{CO}$  [2]. En cambio, en el catalizador  $\text{Ni-3K/MgAl}_2\text{O}_4$  únicamente se observan bandas asociadas a carbonatos de potasio y no aparecen bandas de carbonilos metálicos. Esto sugiere que en este caso el  $\text{CO}$  es producido mediante reducción de los carbonatos formados sobre el potasio que recubre las partículas de níquel. La figura 1 también incluye las tendencias de las bandas asociadas a carbonilos metálicos en el catalizador  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$  y de los carbonatos de potasio en el catalizador  $\text{Ni-3K/MgAl}_2\text{O}_4$ , y puede observarse que existe una correlación directa entre la evolución de estas especies y la formación de  $\text{CO}$  gas. Desde un punto de vista mecanístico, el hidrógeno se produce por descomposición del metano sobre los centros de níquel produciendo al mismo tiempo depósitos carbonosos. El análisis de la fase gas indica que en el catalizador  $\text{Ni-3K/MgAl}_2\text{O}_4$  se produce algo más de  $\text{CO}$  y menos agua que en el catalizador  $\text{Ni-MgAl}_2\text{O}_4$ . Esto sugiere que los centros de potasio favorecen la gasificación de los depósitos carbonosos con el agua producida



generando más  $\text{CO}$ .

**Figura 1.** Evolución de los espectros IR con el tiempo bajo condiciones de reacción de reformado seco ( $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 bar y relación molar  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/1/8$ , flujo de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ). Se incluye también la evolución de las bandas asociadas a las principales especies envueltas en la reacción y a la producción de  $\text{CO}$  gas

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se presentan los resultados más relevantes de un estudio *operando* DRIFTS en el que se analiza con detalle el efecto del potasio sobre un catalizador  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$  en la reacción de reformado seco de metano. Los resultados obtenidos sugieren que el potasio se encuentra recubriendo las partículas de níquel y facilita la gasificación de los depósitos carbonosos a través del agua producida en la reacción.

#### Referencias

1. C. Morterra, G. Ghiotti, F. Bocuzzi, S. Coluccia, *J. Catal.* 51 (1978) 299-313
2. L.F. Bobadilla, V. Garcilaso, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *ChemSusChem* 10 (2017) 1193-1201
3. A. Álvarez, L.F. Bobadilla, V. Garcilaso, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *J. CO<sub>2</sub> util.* 24 (2018) 509-515

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.041

## Síntesis de precursores de poliuretano empleando Zr-MOF-808@MCM-41 como catalizador heterogéneo

Sergio Rojas-Buzo<sup>1</sup>, Pilar García-García<sup>1</sup>, Avelino Corma<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Valencia, España

\*Autor principal: acorma@itq.upv.es

### 1. Introducción

Los poliuretanos aromáticos son una clase importante de polímeros que componen multitud de productos comerciales como son por ejemplo los aislantes térmicos, pinturas, fibras textiles, envases, etc... Actualmente el método sintético más empleado en la industria química involucra el uso del fosgeno (**Figura 1, B**), un material de partida con multitud de problemas sociales y medioambientales asociados. Una de las alternativas más sostenibles al uso del fosgeno, es el empleo del dimetilcarbonato (DMC) (**D**).

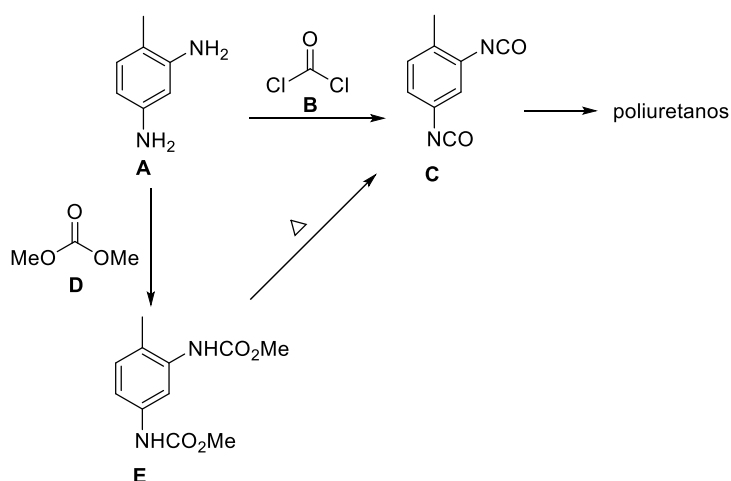


Figura 1. Síntesis de poliuretanos aromáticos a partir de fosgeno y DMC.

El DMC no es tóxico, es fácilmente degradable y puede obtenerse de manera sostenible a través de un recurso abundante como es el CO<sub>2</sub>. Sin embargo, el DMC, presenta una baja reactividad frente a aminas aromáticas (**A**) por lo que generalmente es necesario el uso de catalizadores. Estos en la mayoría de los casos generan mezclas de arilcarbamatos (**E**) y arilmetilaminas en distintas proporciones.<sup>1</sup> El catalizador heterogéneo más activo y selectivo que se ha reportado hasta la fecha para la formación de **E** a partir de aminas aromáticas y DMC es el Au/CeO<sub>2</sub> nanoparticulado.<sup>2</sup>

### 2. Experimental

**Síntesis de Zr-MOF-808:** Se siguió el procedimiento ya descrito en bibliografía.<sup>3</sup>

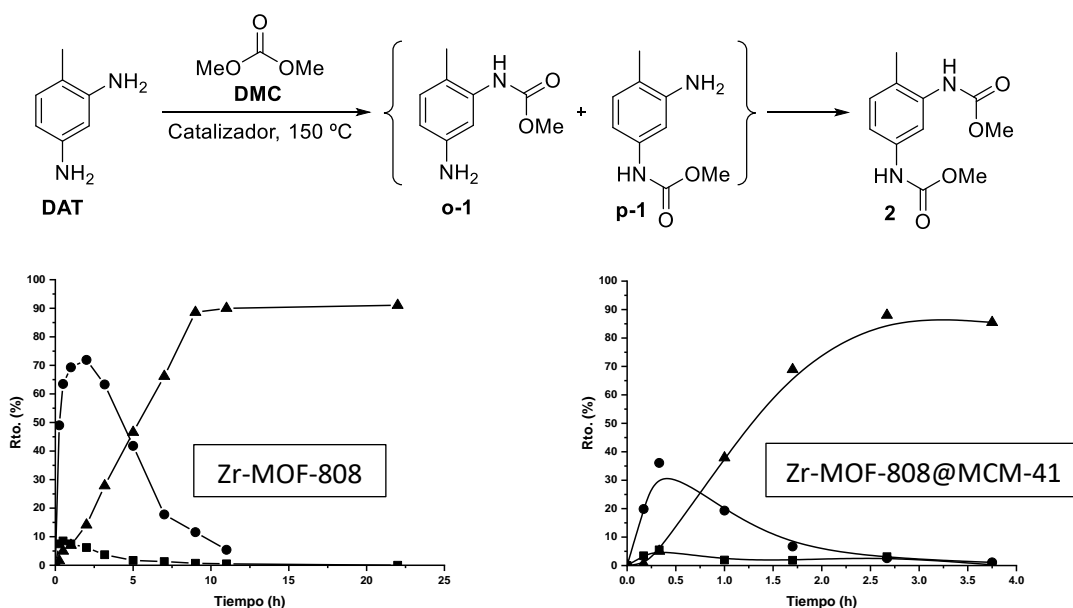
**Síntesis de Zr-MOF-808@MCM-41:** Se impregnaron 500 mg de MCM-41 comercial con una disolución acuosa de 1,3,5-tricarboxilato (0.2 mmol). Tras esto, al material bien seco, se le hizo pasar una corriente saturada de HCl en N<sub>2</sub> durante dos horas. Se purgó el sistema durante 2 horas más con una corriente de nitrógeno para eliminar los excesos de ácido y el sólido resultante se volvió a impregnar pero esta vez con una disolución acuosa de ZrCl<sub>4</sub> (0.4 mmol). Una vez eliminado el exceso de agua, la sílice con los precursores del MOF se

dividió en partes iguales en tres autoclaves con DMF y HCOOH (7 mL de cada uno en cada autoclave). Tras 3 días a 100 °C, el catalizador obtenido, se filtró y lavó con excesos de agua, dimetilformamida y acetona.

**Reacción catalítica de aminas aromáticas con DMC:** Se añadieron a un reactor 2,4-diaminotolueno (DAT) (0.5 mmol), DMC (0.5 mL), el catalizador (5 o 20% en mol) y dodecano (37 mg) como patrón interno. La mezcla se mantuvo en agitación a 150 °C y fue analizada por cromatografía de gases a lo largo del tiempo.

### 3. Resultados y discusión

El arilcarbamato **2** es un importante intermedio en la síntesis de poliuretanos aromáticos. Se puede obtener de manera sostenible por la reacción del 2,4-diaminotolueno (DAT) y dimetilcarbonato (DMC) (**Figura 2**). Generalmente en este proceso se obtienen arilmetilaminas o mezclas de estas y **2**. En este caso, el MOF-808 de Zr se mostró activo y selectivo hacia la formación de **2** (**▲**) tras la completa conversión de los intermedios **p-1** (**●**) y **o-1** (**■**). Sin embargo, el proceso necesitó de tiempos largos (10 horas) y de altas cargas catalíticas (20% en mol). Esto último fue necesario por la pérdida paulatina de cristalinidad y por lo tanto de actividad del material en las condiciones de reacción.<sup>4</sup>



**Figura 2.** Síntesis del precursor de poliuretano **2** a partir de DAT y DMC empleando Zr-MOFs como catalizadores.

Se incrementó la actividad y estabilidad de este material con la formación de cristales de MOF dispersos de manera uniforme en una matriz de sílice. Con Zr-MOF-808@MCM-41 como catalizador, fue posible obtener un rendimiento similar, pero en tan sólo 2 horas y media y reduciendo 4 veces la carga catalítica (5% en mol).

### 4. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado la actividad y selectividad de Zr-MOF-808 para la síntesis de precursores de poliuretano a partir de aminas aromáticas y DMC. El crecimiento y la dispersión de nanocristales de MOF en sílices de tipo MCM-41, se tradujo en una mejora en la actividad y la estabilidad del material en el proceso.

### Referencias

1. P. Tundo, L. Rossi, A. Loris, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 2219-2224.
2. R. Juárez, P. Concepcion, A. Corma, V. Fornes, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1286-1290.
3. Y. Liu, R. C. Klet, J. T. Hupp, O. Farha, *Chem. Commun.* 52 (2016) 7806-7809.
4. S. Rojas-Buzo, P. Garcia-Garcia, A. Corma, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 146-156.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.042

## Influencia del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O sobre la eliminación de NO<sub>x</sub> de sistemas combinados NSR (basado en perovskita)-SCR

**Jon A. Onrubia-Calvo\***, Iñigo Cabrejas-Cobo, Beñat Pereda-Ayo, Juan R. González-Velasco

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Leioa, 48940, España

\*Autor principal: [jonander.onrubia.ehu.eus](mailto:jonander.onrubia.ehu.eus)

### 1. Introducción

Los motores diésel operan con condiciones netamente oxidantes, siendo la reducción de los NO<sub>x</sub> un reto tecnológico aún por resolver. Recientemente, se ha propuesto como sistema de tratamiento una tecnología híbrida basada en un catalizador de almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub> (NSR) como generador de NH<sub>3</sub> utilizable como reductor en un catalizador de reducción catalítica selectiva (SCR) situado corriente abajo<sup>1</sup>. Sin embargo, las formulaciones NSR convencionales (1,5% Pt-15% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) incrementan el coste y limitan la durabilidad de estos sistemas<sup>2</sup>. Por ello, se propone la modificación de la formulación NSR por perovskitas como una alternativa de mejora. El presente estudio analiza la eficiencia de eliminación de NO<sub>x</sub> del sistema combinado NSR-SCR basado en una formulación perovskítica como catalizador NSR, en presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la alimentación, puesto que estos compuestos se encuentran habitualmente en los gases de escape provenientes de los motores diésel.

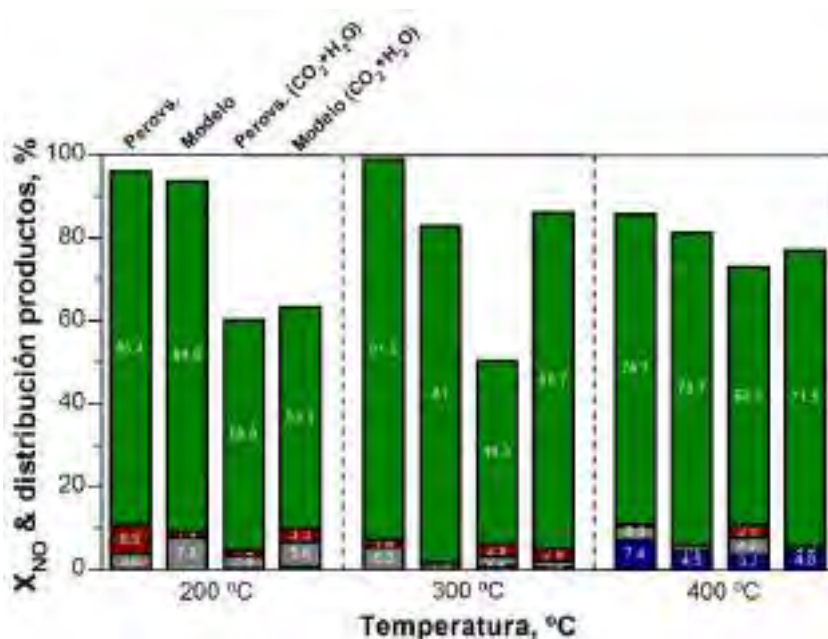
### 2. Experimental

La formulación estudiada (0,5% Pd-30% La<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se preparó mediante el método del ácido cítrico e impregnación secuencial sobre alúmina. Finalmente, se incorporó un 0,5% de Pd sobre la perovskita soportada por impregnación húmeda. Como formulación SCR se empleó un catalizador 4% Cu/SAPO-34, preparado siguiendo el procedimiento descrito en trabajos previos<sup>3</sup>. Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas habituales y los ensayos de reacción se llevaron a cabo en dos reactores verticales dispuestos en serie con los catalizadores granulados en su interior. La alimentación fue de 500 ppm de NO, 6% O<sub>2</sub> y Ar hasta balance durante los 150 s del ciclo oxidante, y el O<sub>2</sub> fue reemplazado por un 3% de H<sub>2</sub> durante los 20 s del ciclo reductor. Para estudiar el efecto de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se incorporó un 5% de ambos compuestos en la alimentación. La composición de salida fue determinada en línea mediante un analizador FTIR (MKS MultiGas 2030) y un espectrómetro de masas (MKS Cirrus).

### 3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la evolución con la temperatura de la conversión global de NO<sub>x</sub> y la distribución de productos para sistemas combinados NSR-SCR a 200, 300 o 400 °C, tanto para la formulación propuesta basada en perovskita 0,5% Pd-30% La<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (perovs.) como para una formulación modelo 1,5% Pt-15% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (modelo) como catalizador NSR. Se incluyen los resultados en ausencia y en presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la alimentación.

Se observa que en condiciones estándar (ausencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) ambas alternativas presentan actividades catalíticas elevadas. En particular, a 300 °C la formulación 0,5% Pd-30% La<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanza conversiones de NO a N<sub>2</sub> de hasta el 91,5% y un "slip" de NH<sub>3</sub> prácticamente nulo. Esto es consecuencia de una elevada capacidad de almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub> del catalizador NSR, junto con el buen aprovechamiento del NH<sub>3</sub> generado en el mismo para la reducción catalítica selectiva de los NO<sub>x</sub> no almacenados en el catalizador SCR situado corriente abajo. Resulta especialmente interesante la alta actividad obtenida a baja temperatura (200 °C) para la alternativa desarrollada en este estudio, como requisito indispensable para la aplicación real.



**Figura 1.** Conversión global de NO ( $X_{NO}$ ) y distribución de productos a 150, 250, 350 y 450 °C para sistemas combinados NSR-SCR, basados en 0,5% Pd-30% La<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o 1,5% Pt-15% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador NSR.

La incorporación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la alimentación influye de manera similar a la actividad catalítica de ambas alternativas. Se observa un descenso de la conversión de NO y la producción de N<sub>2</sub> independientemente de la temperatura. Este descenso se asigna principalmente a dos causas. Por un lado, la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> del catalizador NSR disminuye como consecuencia de la adsorción competitiva de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> sobre la alúmina y los centros básicos de la perovskita. Por otro lado, la presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O favorece un consumo competitivo del agente reductor (H<sub>2</sub>) por la promoción de la reacción *Water Gas Shift* ( $CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$ )<sup>4</sup>.

Además, la presencia CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O altera la distribución de productos a la salida del catalizador NSR lo que afecta a la actividad del sistema NSR-SCR combinado. El efecto negativo de la presencia de estos compuestos es ligeramente superior para la alternativa basada en la formulación perovskítica a temperaturas intermedias, debido a una mayor adsorción de CO<sub>2</sub> en este intervalo de temperaturas. En cualquier caso, la formulación desarrollada (0,5% Pd-30% La<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) muestra eficiencias de eliminación de NO<sub>x</sub> del orden de la alternativa basada en el catalizador modelo, resultando, sin embargo, bastante más económica.

#### 4. Conclusiones

El sistema combinado 0,5% Pd-30% La<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Cu/SAPO-34 (NSR-SCR) muestra conversiones de NO a N<sub>2</sub> similares o superiores a los mostrados por el sistema modelo (1,5% Pt-15% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Cu/SAPO-34). Estos resultados se han obtenido con carga de metal noble significativamente inferior, por lo que se propone esta formulación como una alternativa más económica al catalizador modelo basado en Pt, manteniendo niveles similares en su comportamiento DeNO<sub>x</sub>.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2015-67597-C2-1-R-MINECO/FEDER,UE y ayuda predoctoral PRE\_2018\_2\_0142). Asimismo, al Gobierno Vasco (IT657-13).

#### Referencias

1. H. S. Gandhi, J.V. Cavataio, R.H. Hammerle, Y. Cheng Ford, Global Technologies LLC, US Patent 7, 485 (2009) 273.
2. C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, Science327 (2010) 1624-1627.
3. S. Shwan, M. Skoglund, L. F. Lundegaard, R. R. Tiruvalam, T.V.W. Janssens, A. Carlsson, P.N.R Vennestrøm.
4. R. You, Y. Zhang, D. Liu, M. Meng, L. Zheng, J. Zhang, T. Hu, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 25403-25420.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.043

## Mejorando la respuesta catalítica y resistencia térmica en el sistema Au/YSZ: efecto estabilizador del CeO<sub>2</sub> nanoestructurado.

**R. Manzorro<sup>1,2</sup>, W. E. Celín<sup>1,2</sup>, S. Trasobares<sup>1,2</sup>, J. J. Calvino<sup>1,2</sup>, J. A. Pérez-Omil<sup>1,2,\*</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real, 11510 Cádiz, Spain

<sup>2</sup> IMEYMAT. Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales, Universidad de Cádiz, Spain

\*Autor principal: jose.perez-omil@uca.es

### 1. Introducción

Trabajos previos sobre un sistema de referencia como el catalizador Au/TiO<sub>2</sub> (World Gold Council) han puesto de manifiesto que la adición de CeO<sub>2</sub> conlleva una mejora notable sobre la actividad del sistema<sup>1</sup>. En concreto, los ensayos catalíticos han demostrado que el catalizador modificado con cerio, CeO<sub>2</sub>/Au/TiO<sub>2</sub>, es más resistente frente a los ciclos de temperaturas elevadas (950 °C). Estudios por microscopía electrónica han revelado que la mejora en la actividad y la resistencia se debe a la inhibición del proceso de sinterización. Los aglomerados de CeO<sub>2</sub> forman un impedimento físico que atrapan aquellas partículas de fase metálica con las que entran en contacto, bloqueando la sinterización y manteniendo su tamaño inicial.

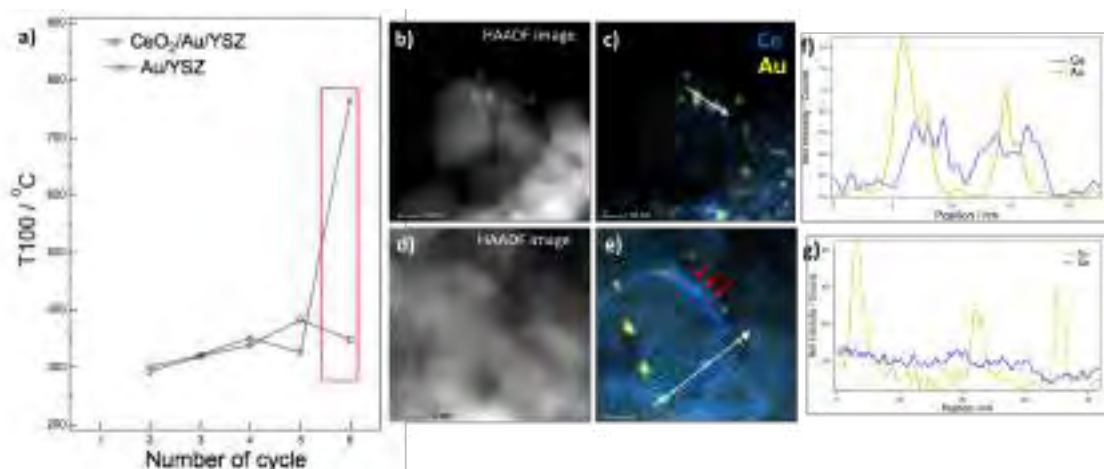
A objeto de mejorar estos resultados y de evitar la transformación de fase que sufre el TiO<sub>2</sub> de anatasa a rutilo, y buscar un soporte cúbico en el que se consiga una mayor dispersión del cerio soportado para aumentar el número de partículas metálicas en contacto con él, se ha utilizado un óxido de zirconio estabilizado con ytrio (YSZ).

### 2. Experimental

Las muestras han sido preparadas a partir de un soporte comercial YSZ de 40 m<sup>2</sup>/g, sobre el que se ha depositado 0.80 wt% de oro a través del método de Deposición-Precipitación, dando lugar a la muestra Au/YSZ. Posteriormente, se ha añadido la cantidad de cerio equivalente a media monocapa, 3.7 wt%, mediante Impregnación a Humedad Incipiente (CeO<sub>2</sub>/Au/YSZ). Los catalizadores preparados han sido sometidos a ensayos de oxidación de CO en ciclos sucesivos de calentamiento-enfriamiento con temperaturas ascendentes (250 °C, 350 °C, 500 °C, 700 °C, 950 °C y 950 °C nuevamente, ciclos 1 a 6 respectivamente). La caracterización de los sistemas antes y después de la reacción se ha llevado a cabo mediante las diferentes técnicas disponibles en el microscopio de aberraciones corregidas FEI TITAN Cubed Themis 60-300 kV, operando a 200 kV.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados catalíticos, mostrados como T<sub>100</sub> frente al número de ciclo (1 a 6), figura 1a, indican una clara mejoría en el catalizador modificado con cerio respecto de la muestra Au/YSZ. Mientras que el catalizador CeO<sub>2</sub>/Au/YSZ no sufre ningún tipo de desactivación en su actividad, la muestra sin modificar presenta un comportamiento catalítico claramente deteriorado en el último ciclo. La caracterización posterior a la reacción ha puesto de manifiesto que la distribución de tamaño de partículas metálicas y su dispersión es similar en ambos casos, sin que se aprecie una inhibición de la sinterización evidente, por lo que la mejora en la actividad debe ser atribuida al efecto del cerio en el soporte<sup>2</sup>.



**Figura 1.** a) Valores de  $T_{100}$  para los catalizadores Au/YSZ y  $\text{CeO}_2/\text{Au/YSZ}$  para cada ciclo. b) y c) Imagen HAADF y mapa X-EDS respectivamente para el catalizador Au/YSZ. d) y e) Imagen HAADF y mapa X-EDS del catalizador  $\text{CeO}_2/\text{Au/YSZ}$ . f) y g) Perfiles de intensidad adquiridos sobre las flechas blancas ilustradas en los mapas elementales para Au/YSZ y  $\text{CeO}_2/\text{Au/YSZ}$ , respectivamente.

Para evaluar el papel que juega el cerio en la reacción de oxidación de CO se ha caracterizado la muestra  $\text{CeO}_2/\text{Au/YSZ}$  antes y después de la reacción. Las imágenes de Campo Oscuro Anular a Alto Ángulo (HAADF) junto con los mapas elementales de Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (X-EDS), figura 1b-e, permiten determinar la distribución espacial del cerio, ilustrado en los mapas en color azul. La diferencia entre ambos mapas indica que para la muestra antes de la reacción el  $\text{CeO}_2$  aparece formando agregados en las zonas próximas a las nanopartículas metálicas, mientras que en el catalizador después de la reacción, la fase soportada ha sufrido una dispersión a lo largo de la superficie de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , como señalan las flechas rojas sobre la figura 1e. Los perfiles de intensidad para el catalizador antes y después de la reacción, figuras 1f y g respectivamente, ilustran con claridad este fenómeno.

La presencia de  $\text{CeO}_2$  nanoestructurado, obtenido tras los ciclos a mayores temperaturas y gracias a la buena relación estructural con el soporte YSZ, presenta mayor facilidad para ser reducido<sup>3</sup>. Este hecho podría ser relacionado con la presencia de un mayor número de vacantes de oxígeno que podrían favorecer el mecanismo de oxidación de  $\text{CO}$ <sup>4</sup>.

#### 4. Conclusiones

A la vista de estos resultados se puede afirmar que la adición de  $\text{CeO}_2$  mejora la actividad y resistencia térmica del catalizador Au/YSZ en la reacción de oxidación de CO. Esta mejora no radica en la inhibición de la sinterización de las nanopartículas de oro, sino en el efecto sinérgico que tiene lugar en el soporte cuando el  $\text{CeO}_2$  se halla ultradisperso sobre la superficie del YSZ.

Los autores agradecen la financiación de fondos MINECO/FEDER (MAT2013-40823R).

#### Referencias

- del Río, E.; Hungría, A. B.; Tinoco, M.; Manzorro, R.; Cauqui, M. A.; Calvino, J. J.; Pérez-Omil, J. A.,  $\text{CeO}_2$ -modified Au/ $\text{TiO}_2$  catalysts with outstanding stability under harsh CO oxidation conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *197*, 86-94.
- Russo, N.; Fino, D.; Saracco, G.; Specchia, V., Supported gold catalysts for CO oxidation. *Catalysis Today* **2006**, *117* (1), 214-219.
- Yeste, M. P.; Hernández-Garrido, J. C.; Arias, D. C.; Blanco, G.; Rodríguez-Izquierdo, J. M.; Pintado, J. M.; Bernal, S.; Pérez-Omil, J. A.; Calvino, J. J., Rational design of nanostructured, noble metal free, ceria-zirconia catalysts with outstanding low temperature oxygen storage capacity. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (15), 4836-4844.
- Kim, H. Y.; Lee, H. M.; Henkelman, G., CO Oxidation Mechanism on  $\text{CeO}_2$ -Supported Au Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (3), 1560-1570.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2017

O.044

## Estudio de las propiedades catalíticas de materiales Al-SBA-15 modificados con NH<sub>4</sub>F en la esterificación del ácido valérico.

Miguel Blanco-Sánchez<sup>1</sup>, Noelia Lázaro<sup>1</sup>, Ana Franco<sup>1</sup>, Antonio Pineda<sup>1 \*</sup>, Alina Balu<sup>1</sup>, Antonio A. Romero<sup>1</sup>, Rafael Luque<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Edif. Marie Curie, Ctra. Nnal. IV-A, Km 396, E14014 Córdoba, España

<sup>2</sup>Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya Str., 117198 Moscow, Russia

Autor principal: q82pipia@uco.es

### 1. Introducción

La biomasa lignocelulósica juega un papel muy importante como materia prima de origen renovable, siendo fácilmente accesible, de bajo precio y reducido impacto ambiental.<sup>1</sup> Una vía para la producción de biocombustibles a partir de ácidos derivados de la biomasa es mediante reacciones de transesterificación, una metodología ampliamente conocida. Alternativamente, es posible obtener biocombustibles derivados de la biomasa mediante la esterificación entre un ácido como el ácido valérico (o pentanoico), el cual se puede obtener mediante la hidrogenación de la  $\gamma$ -valerolactona, y un alcohol de cadena corta, dando lugar a valeratos de alquilo los cuales presentan como principal ventaja el ser completamente compatible con los motores de combustión convencionales [2]. Dichas reacciones de esterificación requieren del empleo de catalizadores ácidos como el HCl, HNO<sub>3</sub>, entre otros, aunque últimamente y debido a las ventajas que presentan, se están utilizando catalizadores sólidos basados en resinas sulfónicas y zeolitas entre otros.<sup>1,2</sup> En este trabajo se han desarrollado una serie de catalizadores basados en aluminosilicatos mesoporosos con estructura tipo SBA-15 y su posterior modificación con Nb y/o F siguiendo diferentes metodologías para su posterior estudio en la reacción de esterificación del ácido valérico con diferentes alcoholes (metanol y etanol) asistida por microondas para producir valeratos de alquilo.

### 2. Experimental

La síntesis de los materiales Al-SBA-15 empleados como soporte se llevó a cabo mediante la disolución de 8 g de Pluronic P123 en 300 mL de HCl (pH = 1,5) y la posterior adición de 18 mL de tetraetil ortosilicato, como fuente de silicio, seguido de la adecuada cantidad de isopropóxido de aluminio para conseguir una relación molar Si/Al de 20. La mezcla fue mantenida en agitación durante 24 horas y, posteriormente, sometida a tratamiento hidrotérmico a 100 °C. Finalmente, se filtra y calcina a 600 °C durante 8 horas.

El material Al-SBA-15 fue modificado con Nb (1 % en peso), utilizando oxalato amónico de niobio como sal precursora y siguiendo un procedimiento mecanoquímico desarrollado por nuestro grupo de investigación,<sup>3</sup> obteniéndose el material Nb1%/Al-SBA-15.

Seguidamente, los materiales Nb1%/Al-SBA-15 y Al SBA 15 fueron modificados mediante impregnación con diferentes contenidos en flúor (3 y 10 % en peso). Los materiales así obtenidos se le asignó la siguiente nomenclatura: F3%-Nb1%/Al-SBA-15, F10%-Nb1%/Al-SBA-15, F3%/Al-SBA 15, y F10%/Al-SBA 15.

La caracterización de los materiales sintetizados se ha efectuado empleando entre otras técnicas de caracterización la difracción de rayos X, la porosimetría de adsorción/desorción de nitrógeno y la evaluación de las propiedades ácidas superficiales se han determinado empleando un método cromatográfico de pulsos. La actividad catalítica de los materiales sintetizados se ha llevado a cabo en la reacción de esterificación del ácido valérico asistida por microondas.

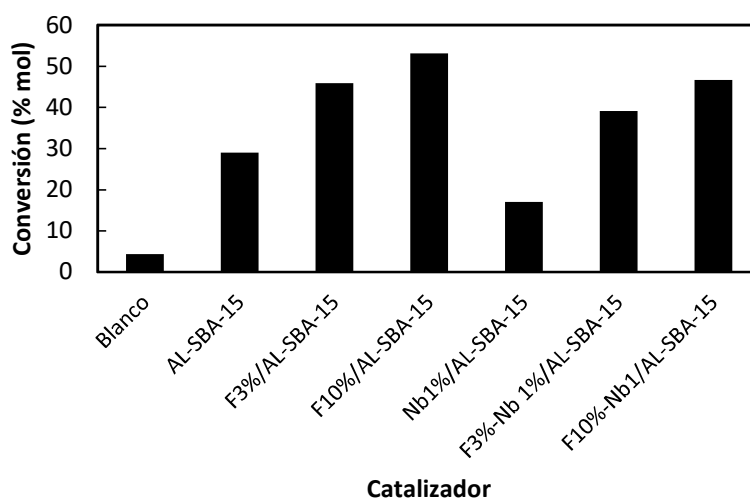
### 3. Resultados y discusión

Los materiales sintetizados presentan elevadas superficies específicas, observándose una disminución de esta con respecto al material utilizado como soporte (Al-SBA-15) tras la incorporación tanto de Nb como de F, siendo esta más acusada para los materiales con un mayor contenido en flúor. Con respecto a las propiedades ácidas superficiales, se advierte una disminución de la acidez tipo Brönsted tras la modificación de los materiales tanto con flúor como con niobio.

**Tabla 1.** Propiedades texturales y propiedades ácidas superficiales, medidas a 300 °C, de los materiales empleados en este trabajo.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	D (nm)	$V_{\text{BtH}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	Acidez total ( $\mu\text{mol Py/g}$ )	Acidez Brönsted ( $\mu\text{mol DMPy/g}$ )	Acidez Lewis ( $\mu\text{mol/g}$ )
Al-SBA-15	812	8,1	1,85	158	92	66
F3%/Al-SBA-15	555	8,8	0,88	129	55	74
F10%/Al-SBA-15	291	10,1	0,89	115	58	57
Nb1%/Al-SBA-15	685	8,0	0,82	133	74	59
F3%-Nb1%/Al-SBA-15	382	8,8	0,64	120	61	59
F10%-Nb1%/Al-SBA-15	322	9,0	0,64	95	43	52

En cuanto a los resultados de actividad catalítica (Figura 1), se pone de manifiesto que la reacción de esterificación del ácido valérico con etanol requiere de centros ácidos de tipo Brönsted fuertes, mientras que la acidez de Lewis, aportada por el niobio, va en detrimento del proceso. Finalmente, es importante resaltar que la mayor fortaleza ácida conseguida tras el tratamiento con flúor favorece la reacción de esterificación.



**Figura 1.** Conversión del ácido valérico mediante esterificación con etanol empleando los diferentes catalizadores sintetizados en este trabajo. *Condiciones de reacción:* 50 mg de catalizador, 2 mL de etanol, 0.1 mL de ácido valérico, potencia de irradiación con microondas: 300 W durante 15 minutos.

#### 4. Conclusiones

La modificación de los aluminosilicatos mesoporosos con estructura tipo SBA-15 con Nb y/o F mediante diferentes metodologías (mecanoquímica e impregnación) conducen a una cierta alteración de las propiedades texturales y estructurales, aunque se preservan las propiedades características de estos. La adición de flúor provoca un aumento de la fortaleza de los centros ácidos, lo que conduce un aumento de la actividad catalítica en la reacción de esterificación del ácido valérico.

#### Referencias

1. JP Lange, R Price, PM Ayoub, J Louis, L Petrus, L Clarke, H Gosselink, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4479–4483.
2. R Palkovits, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4336–4338.
3. A Pineda, AM Balu, JM Campelo, AA Romero, D Carmona, F Balas, J Santamaria, R Luque, *Chemsuschem* 4 (2011) 1561-1565.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.045

## Diseño de soportes monolíticos mediante impresión 3D para su aplicación en la reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PROX)

**Cristian Chaparro-Garnica\***, Esther Bailón-García, Arantxa Davó-Quiñonero, Dolores Lozano-Castelló, Agustín Bueno-López

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España

\*Autor principal: [cristian.chaparro@ua.es](mailto:cristian.chaparro@ua.es)

### 1. Introducción

Los monolitos con geometría celular son ampliamente utilizados en la industria por razones cinéticas y difusionales, entre otras [1]. Estos soportes generalmente se obtienen por extrusión u otras técnicas que limitan su geometría a canales rectos y paralelos que promueve un régimen de circulación laminar de los gases reactivos y, por lo tanto, un menor aprovechamiento de las fases activas. La impresión 3D permitirá un gran avance en el campo de la catálisis, permitiendo la obtención de soportes monolíticos diseñados con configuraciones específicas para alcanzar el mayor rendimiento del catalizador en cada reacción.

El presente trabajo se enfoca en la implementación y uso de estructuras monolíticas obtenidas por impresión 3D para soportar los catalizadores basados en CuO/CeO<sub>2</sub> utilizados en la oxidación preferencial de CO (CO-PrOx), una reacción necesaria para purificar las corrientes de H<sub>2</sub> suministradas en las PEMFC (Proton Exchange Membrane fuel cell).

### 2. Experimental

Se prepararon monolitos con estructura honeycomb (diámetro: 1 cm y longitud: 1.5 cm) por impresión 3D a partir de resina líquida fotosensible. En esta etapa la resina fue modificada con diferentes cargas de C y SiO<sub>2</sub> para estudiar el efecto de esta modificación sobre la estabilidad térmica de los soportes monolíticos y su capacidad para anclar la fase activa. De igual forma, se modificó el diseño de los canales de los soportes monolíticos para estudiar el efecto que tiene este cambio de diseño en la capacidad para anclar la fase activa. El catalizador utilizado fue la fase activa CuO/CeO<sub>2</sub> y la impregnación de los monolitos se realizó mediante recubrimiento por inmersión (dip-coating). Sin embargo, para definir las condiciones óptimas de impregnación fue necesario realizar una serie de ensayos preliminares, debido a que este tipo de soportes monolíticos no han sido probados anteriormente en el área de catálisis y la resina polimérica requiere un tratamiento diferente al que se aplica sobre los monolitos empleados convencionalmente. Los ensayos preliminares de impregnación consistieron en probar diferentes líquidos dispersantes, atacar químicamente de la resina antes de la impregnación y realizar más de una impregnación sobre el mismo monolito. Además, se definieron los tratamientos térmicos necesarios para la estabilización del catalizador soportado.

Una vez preparados los catalizadores, se realizó la caracterización tanto del catalizador en polvo como del catalizador soportado en el monolito polimérico. Además, su actividad catalítica se estudió en la reacción de oxidación preferencial de CO (CO-PrOx).

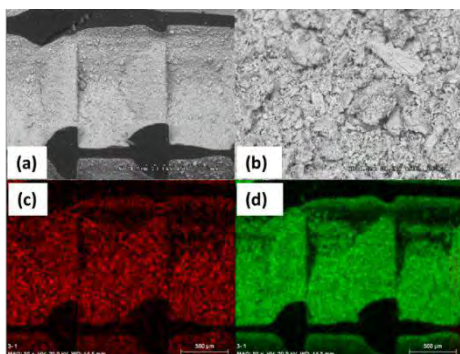
### 3. Resultados y discusión

En el análisis termogravimétrico se observó que la adición de dopantes (C y SiO<sub>2</sub>) no produce cambios significativos en la estabilidad térmica de la resina. Sin embargo, estas pequeñas cargas de C o SiO<sub>2</sub>, si aumentan la capacidad de los monolitos para retener la fase activa. Otro factor que favorece el anclaje de fase activa es la modificación en el diseño de los canales del monolito, donde se evidenció que un monolito diseñado con cavidades a lo largo de las paredes del canal, es capaz de retener mayor cantidad de fase activa en comparación con un monolito de paredes completamente planas. De lo anterior, y tras estudiar las

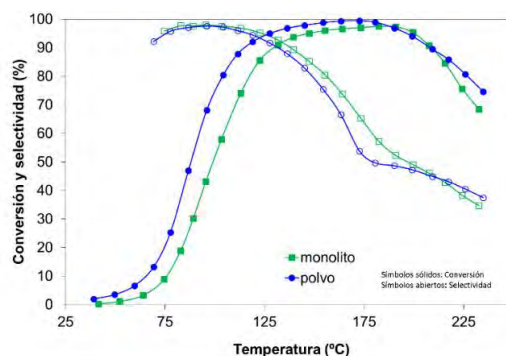
diferentes variables de impregnación, se definió cuál de los soportes monolíticos permitía retener mayor cantidad de catalizador  $\text{CuO/CeO}_2$  empleando el menor número de etapas posibles en su proceso de preparación. Finalmente, utilizando agua como dispersante del catalizador y sin necesidad de realizar un ataque químico preliminar a la resina, la fase activa fue soportada sobre monolitos obtenidos a partir de resina pura (sin dopaje de C o  $\text{SiO}_2$ ), diseñados con cavidades a lo largo de las paredes de cada canal. Estos catalizadores soportados fueron tratados térmicamente en atmósfera inerte y por último en aire.

Mediante DRX y espectroscopia Raman se evidenció que el catalizador  $\text{CuO/CeO}_2$  soportado en los monolitos no sufre cambios en su estructura cristalina tras el proceso de impregnación y posterior tratamiento térmico. Además, el análisis de SEM con mapeo químico reveló un cubrimiento homogéneo del catalizador en los canales del monolito, así como una adecuada distribución de los sitios activos disponibles para la reacción (Figura 1).

En el estudio de actividad catalítica se observó que tanto el catalizador en polvo como el catalizador soportado presentan perfiles de conversión de CO y de selectividad al producto  $\text{CO}_2$  muy similares. Sin embargo, la muestra en polvo es capaz de acelerar la reacción a menor temperatura (Figura 2). Estas diferencias están más asociadas a la geometría en la que se dispone el catalizador (polvo o monolito) que a cambios de estructura, tal como se demostró con los resultados de DRX y Raman.



**Figura 1.** En la parte superior las imágenes SEM de los canales del monolito [(a) 50x y (b) 500x] y en la parte inferior imágenes del mapeo químico del catalizador  $\text{CuO/CeO}_2$  depositado en los canales del monolito, (c) Cu y (d) Ce.



**Figura 2.** Conversión de CO (%) y selectividad a  $\text{CO}_2$  del monolito y de la fase activa  $\text{CuO/CeO}_2$  en polvo para la reacción CO-PrOx, 2% CO, 2%  $\text{O}_2$ , 30%  $\text{H}_2$ , y balance de He hasta 90 ml/min

#### 4. Conclusiones

El catalizador  $\text{CuO/CeO}_2$  soportado presentó una actividad catalítica similar a la de la fase activa en polvo para la reacción CO-PrOx, por lo que se considera una alternativa viable para la aplicación en las PEMFC debido a las ventajas que presentan los soportes monolíticos respecto de los catalizadores en polvo. Además, el buen desempeño en reacción presentado por el catalizador  $\text{CuO/CeO}_2$  soportado en monolitos de resina polimérica, permite destacar el papel que juega la impresión 3D para obtener soportes de catalizadores. Esto abre el camino hacia el diseño y fabricación de soportes monolíticos con estructuras complejas, lo que permitirá optimizar los catalizadores mediante cambios en la geometría de los monolitos.

#### Referencias

1. H. Ström, S. Sasic, B. Andersson, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 3194.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyecto CTQ2015-67597-C2-2-R y subvención FJCI-2015-23769), el Ministerio de Educación, Cultura y Deportes de España (subvención FPU14 / 01178), La UE (financiación FEDER) y la Generalitat Valenciana (Proyecto GRISOLIAP/2017/177 y Proyecto PROMETEO/2018/076).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.046

## Nuevos catalizadores basados en $\text{Mo}_x\text{C}$ soportado para la reducción de $\text{CO}_2$ a $\text{CO}$

**Arturo Pajares<sup>1,2</sup>, Xianyun Liu<sup>1</sup>, Narcís Homs<sup>1,2</sup>, Pilar Ramírez de la Piscina<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica & Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB), Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain.

<sup>2</sup> Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Barcelona, Spain.

\**pilar.piscina@qi.ub.edu*

### 1. Introducción

Hoy en día, el reciclado químico de  $\text{CO}_2$  mediante su uso como reactivo en diferentes procesos es de especial interés. La reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS, de su acrónimo en inglés), utilizando  $\text{H}_2$  renovable, se considera una vía apropiada para la reutilización del  $\text{CO}_2$ . La mezcla resultante ( $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ ) se puede usar en la producción de distintos compuestos químicos y/o combustibles. Normalmente los procesos de RWGS, y WGS, se han estudiado con catalizadores basados en metales y óxidos metálicos. Sin embargo, recientemente, se ha visto que la reducción selectiva del  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$  puede llevarse a cabo de forma efectiva sobre catalizadores basados en carburos de metales de transición (TMCs)<sup>1,2</sup>. En nuestro grupo estamos estudiando distintos TMCs en relación a sus propiedades catalíticas en la RWGS, habiendo preparado recientemente un catalizador basado en  $\text{Mo}_2\text{C}$  hexagonal y policristalino que ha resultado altamente eficiente y selectivo para la obtención de  $\text{CO}$  mediante la RWGS<sup>3</sup>. En este trabajo, se presenta el estudio de nuevos catalizadores de  $\text{Mo}_x\text{C}$  soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , su preparación, caracterización y el análisis de su comportamiento catalítico en la RWGS.

### 2. Experimental

Los catalizadores  $\gamma\text{-Mo}_x\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Mo}_x\text{C}/\text{TiO}_2$  y  $\gamma\text{-Mo}_x\text{C}/\text{SiO}_2$  ( $\gamma=5\%$ ,  $25\%$  en peso de Mo) se han preparado utilizando el método propuesto recientemente para la obtención de  $\text{Mo}_2\text{C}$  hexagonal<sup>3</sup>, pero en presencia del correspondiente soporte comercial. Los catalizadores preparados se han caracterizado antes y después de reacción mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica (TEM), espectroscopia Raman, reducción a temperatura programada ( $\text{H}_2$ -TPR) y medida del área superficial BET. La RWGS se estudió en un reactor de lecho fijo en el rango de temperatura de  $275\text{--}400^\circ\text{C}$ , a presión atmosférica y utilizando mezclas de reacción:  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2=1/3/1$  y  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2=1/1/1$ , bajo una GHSV de  $3000\text{ h}^{-1}$ .

### 3. Resultados y discusión

En general las áreas BET de los catalizadores preparados son menores que las de los correspondientes soportes y disminuyen con el contenido de Mo. Sin embargo,  $25\text{Mo}_x\text{C}/\text{TiO}_2$  presenta un área superior a la del  $\text{TiO}_2$  utilizado. En  $25\text{Mo}_x\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $25\text{Mo}_x\text{C}/\text{SiO}_2$  se determina la presencia de la fase  $\text{Mo}_2\text{C}$  hexagonal, aunque en  $25\text{Mo}_x\text{C}/\text{SiO}_2$  se puede proponer también la presencia de  $\text{MoC}$  cúbico. El difractograma de  $25\text{Mo}_x\text{C}/\text{TiO}_2$  viene dominado por los picos característicos de las fases  $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo, no pudiendo descartarse la presencia de la fase  $\text{Mo}_2\text{C}$  hexagonal con baja cristalinidad (Figura 1). Para este catalizador, los picos correspondientes a la fase anatasa son de mayor intensidad que los de la fase rutilo, situación inversa a la que ocurre en el soporte de partida utilizado. Este hecho apunta a un cambio estructural en el soporte  $\text{TiO}_2$  durante el proceso de preparación, y podría relacionarse con el aumento del área BET indicado anteriormente. Los difractogramas de los catalizadores  $5\text{Mo}_x\text{C}/\text{soporte}$ , vienen dominados por los picos característicos del soporte correspondiente, no pudiéndose deducir la presencia de fases  $\text{Mo}_x\text{C}$  cristalinas en los catalizadores correspondientes. Estos resultados ponen de manifiesto la influencia del soporte en las

fases cristalinas  $\text{Mo}_x\text{C}$  que se obtienen; cabe destacar, que el método de preparación utilizado, pero en ausencia de soporte conlleva la obtención de únicamente  $\text{Mo}_2\text{C}$  hexagonal<sup>3</sup>.

De los perfiles  $\text{H}_2$ -TPR, se puede deducir la presencia de oxocarburos de molibdeno y de  $\text{MoO}_3$ <sup>4,5</sup> residuales. Estos resultados están de acuerdo con los de espectroscopia Raman para los catalizadores  $25\text{Mo}_x\text{C}/\text{soporte}$ ; bandas con diferentes intensidades a  $994\text{ cm}^{-1}$  y  $819\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la presencia de  $\text{MoO}_3$ <sup>6</sup>.

Todos los catalizadores preparados fueron activos en la RWGS bajo las condiciones ensayadas. Además, en todos los casos, la selectividad a CO fue superior al 96%, siendo  $\text{CH}_4$  el subproducto principal. La caracterización de los catalizadores después de reacción ( $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$ ) no mostró diferencias significativas con respecto a los catalizadores frescos. Sin embargo, cuando se utilizó la mezcla de reacción  $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/1$ , en algunos casos se observa la aparición de  $\text{MoO}_2$  cristalino. En las condiciones de reacción, se propone la disociación de  $\text{CO}_2$  y formación de CO y O sobre  $\text{Mo}_2\text{C}$ , la posterior reacción de O<sub>s</sub> con  $\text{H}_2$  estará menos favorecida cuando se utiliza  $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/1$  en vez de  $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$ . La Figura 2 muestra la variación de la conversión de  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura de reacción cuando se usa  $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$ . Como era de esperar, la conversión de  $\text{CO}_2$  aumentó con la temperatura. El catalizador  $25\text{Mo}_x\text{C}/\text{SiO}_2$  presentó la mayor conversión de  $\text{CO}_2$  en todo el rango de temperatura analizado, alcanzando un valor del 27% a  $400^\circ\text{C}$  (el correspondiente valor de equilibrio en las condiciones utilizadas se sitúa alrededor del 37%). El catalizador  $25\text{Mo}_x\text{C}/\text{SiO}_2$  presentó la energía aparente de activación menor ( $50.0\pm 6.7\text{ kJ mol}^{-1}$ , en el rango  $350\text{-}400^\circ\text{C}$ ). Como se ha dicho anteriormente, la capacidad para activar disociativamente  $\text{CO}_2$ , y la continua eliminación de los fragmentos CO y O desde la superficie es la clave del comportamiento catalítico en la RWGS de  $\text{Mo}_2\text{C}$ , que a su vez depende del plano expuesto<sup>3</sup>. La exposición de planos con las características adecuadas debe condicionar también el comportamiento catalítico de los materiales  $\text{Mo}_x\text{C}$  soportados.

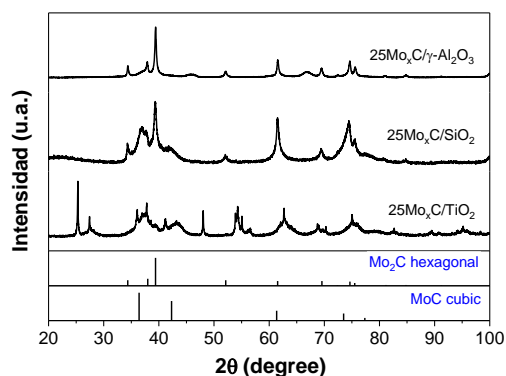


Figura 1. DRX de los catalizadores  $25\text{Mo}_x\text{C}/\text{soporte}$ .

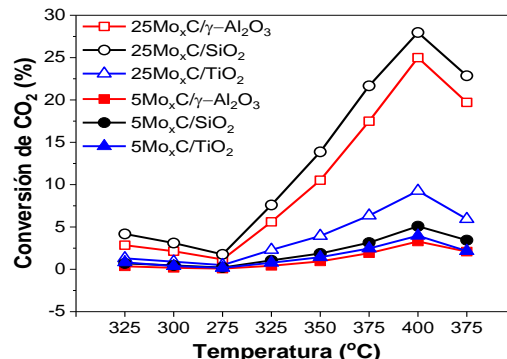


Figura 2. Conversión de  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$ ) en función de la temperatura para los catalizadores y  $\text{Mo}_x\text{C}/\text{soporte}$ .

#### 4. Conclusiones

Se han preparado nuevos catalizadores basados en  $\text{Mo}_x\text{C}$  soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , y determinado que el soporte condiciona las fases  $\text{Mo}_x\text{C}$  obtenidas y sus características. Los catalizadores fueron estables en el estudio realizado utilizando  $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$ . En todos los casos la producción de CO ( $\text{mol CO mol}^{-1}\text{ Mo h}^{-1}$ ) resultó mayor que la del correspondiente hcp- $\text{Mo}_2\text{C}$  másico.  $25\text{Mo}_x\text{C}/\text{SiO}_2$ , que contiene hcp- $\text{Mo}_2\text{C}$  y fcc- $\text{MoC}$ , presentó el mejor comportamiento catalítico para la producción de CO,  $17.0\text{ mol CO mol}^{-1}\text{ Mo h}^{-1}$  a  $400^\circ\text{C}$ .

#### Referencias

1. C. Kunkel, F. Viñes, F. Illas. *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 141-144.
2. M. D. Porosoff, S. Kattel, W. Li, P. Liu, J.G. Chen. *Chem. Commun.* 51 (2015) 6988-6991.
3. X. Liu, C. Kunkel, P. Ramirez de la Piscina, N. Homs, F. Viñes, F. Illas. *ACS Catal.* 7 (2017) 4323-4335.
4. G. Wang, J. A. Schaidle, M. B. Katz, Y. Li, X. Pan, L. T. Thompson. *J. Catal.* 304 (2013) 92-99.
5. J.L Brito, J. Laine, K. C. Pratt. *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 425-431.
6. M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl. *G. Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 812-821.





Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.047

## Catalizadores bimetálicos PdAu/C soportados sobre carbón para la producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico

José Luis Santos<sup>1\*</sup>, Claudia León Fernández<sup>1</sup>, Svetlana Ivanova<sup>1</sup>, Miguel Ángel Centeno<sup>1</sup>, José Antonio Odriozola

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla y Departamento de Química Inorgánica, Centro mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España

\*[josel.santos@icmse.csic.es](mailto:josel.santos@icmse.csic.es)

### 1. Introducción

La creciente demanda energética y los problemas asociados al impacto ambiental del modelo energético actual hacen que uno de los grandes retos de la sociedad sea la búsqueda de energías alternativas. La deshidrogenación del ácido fórmico en medio líquido usando catalizadores basados en metales nobles permite producir hidrógeno de forma eficiente y libre de CO, a temperaturas moderadas, constituyendo una parte integral del ciclo de captura y reutilización de hidrogeno mediante CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> → HCOOH → H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) [1]. Entre los metales nobles el Pd muestra una elevada actividad en esta reacción, aunque desafortunadamente, se desactiva fácilmente por la adsorción de especies carbonosas intermediarias de manera irreversible. Por otra parte, el oro no muestra actividad importante en la reacción de descomposición de ácido fórmico, pero puede influir en las propiedades electrónicas de Pd y por consecuencia en la adsorción de los participantes en la reacción.

En este contexto, con este estudio se pretende evaluar la influencia de la presencia del oro a la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores basados en paladio. Para ello se prepararon una batería de catalizadores basados en los dos metales nobles, con distintas relaciones entre ellos, soportados en carbón activado, mediante transferencia coloidal, con objeto de encontrar las relaciones molares Pd:Au óptimas para la deshidrogenación de ácido fórmico en fase líquida.

### 2. Experimental

En una primera etapa, se genera un coloide de partículas mono o bimetálicas (AuPd) usando como precursores metálicos H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> y K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, como agente estabilizante una disolución acuosa de alcohol polivinílico (PVA 1 pp.%) (relación másica Me:PVA 1:0,85) y NaBH<sub>4</sub> como agente reductor (relación molar Me:NaBH<sub>4</sub> 1:5). La cantidad de coloide necesaria para obtener la carga metálica total deseada (1% en peso) se transfiere a temperatura ambiente sobre un carbón activo comercial (DARCO, Sigma-Aldrich). La suspensión resultante se centrifuga (15.000 rpm, 20 min), se filtra y se seca a 100 °C durante 2 h. El sólido obtenido se calcina a 300°C en flujo de 2% de O<sub>2</sub> diluido en N<sub>2</sub> (30 ml flujo total) durante 30 min. con objeto de eliminar el agente protector PVA sin oxidar ni sinterizar significativamente las nanopartículas metálicas. Las relaciones Au/Pd seleccionados se presentan en la **tabla 1**.

Tras un estudio previo de optimización de las condiciones de reacción, para este estudio se trabajó en un reactor discontinuo de mezcla perfecta a 50°C y presión atmosférica bajo agitación magnética (1036 rpm) usando una disolución acuosa de ácido fórmico de 100 ml, 0,1 M.

### 3. Resultados y discusión

Los coloides sin soportar mostraron conversiones del 3% en el mejor de los casos (**figura 1**). En todos los coloides (menos el de Au monometálico) se observó un máximo del flujo de H<sub>2</sub> producido a los 10 min. de reacción. Este máximo parece depender de la composición de los coloides. En términos de volumen de hidrógeno producido acumulativo los coloides de Pd, de Pd<sub>3</sub>Au<sub>1</sub> y de Pd<sub>1</sub>/Au<sub>1</sub> muestran una evolución similar mientras que la presencia de más oro resulta perjudicial para las prestaciones del catalizador.

En cuanto a los catalizadores soportados, la conversión de ácido fórmico aumenta para todas las muestras (**tabla 1 y figura 1**), siendo el catalizador monometálico de paladio el más eficaz con una conversión de 11 %. El efecto observado en los coloides se mantiene en el caso de las muestras soportadas.

Catalizador	Ratio Pd-Au	Vol. H <sub>2</sub> prod. (mL)	Conversión (%)
1% Pd coloide	-	7	3,1
1% Au coloide	-	0,07	0,03
1% Pd-Au coloide	1:1	6,1	2,7
1% Pd-Au coloide	1:3	2,5	1,1
1% Pd-Au coloide	3:1	7,2	3,2
1% Pd/C	-	24	11

Tabla 1. Catalizadores sintetizados.

Los catalizadores se mostraron selectivos hacia la reacción de deshidrogenación frente a la reacción de deshidratación con una selectividad del 100% en todos los casos.

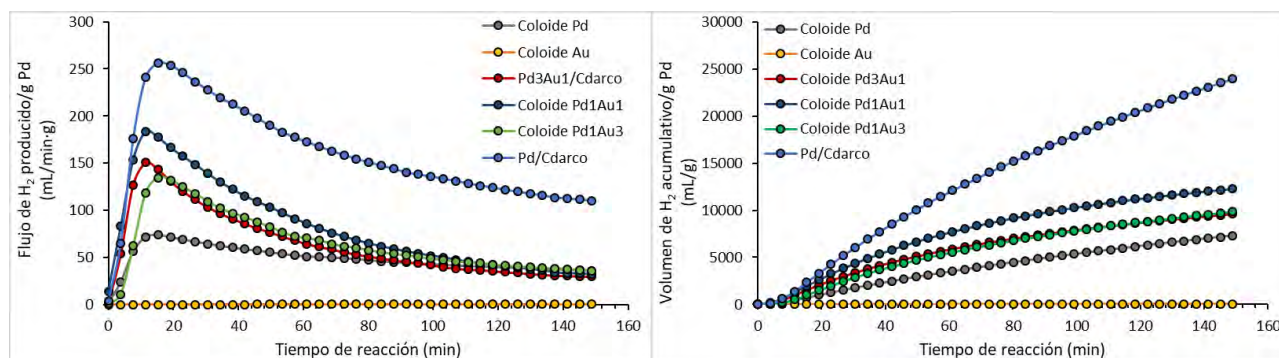


Figura 1. Producción de hidrógeno.

### 4. Conclusiones

Se preparó una serie de coloides bimetálicos de AuPd en distintas proporciones, para evaluar el efecto cooperativo de los metales sobre sus propiedades catalíticas. En primera instancia todos los coloides sin soportar, se mostraron poco activos a causa de la presencia del estabilizante en su superficie. Sin embargo se mantuvieron estables en cuanto a su tamaño y selectividad hacia la reacción de deshidrogenación. Sus prestaciones catalíticas se vieron significativamente aumentadas al soportar les sobre carbón activo comercial, debido probablemente al tratamiento de eliminación del PVA de su superficie. Los catalizadores soportados repiten las tendencias de los coloides con el catalizador monometálico de Pd más activo en la reacción.

### Referencias

1. M. Yadav, Q. Xu, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 9698–9725.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.048

## Aerogeles de grafeno modificados con nitrógeno y nanopartículas de Ti y Co como electrocatalizadores para las reacciones de reducción y evolución de oxígeno.

J. M. Luque-Centeno<sup>1,2</sup>, M. V. Martínez-Huerta<sup>2\*</sup>, D. Sebastián<sup>1</sup>, V. Baglio<sup>3</sup>, K.L. Yeung<sup>4</sup>,

M.J. Lázaro<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Zaragoza, España.

<sup>2</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España.

<sup>3</sup> Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano", CNR-ITAE, Messina, Italia.

<sup>4</sup> Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, Hong Kong.

\*Autor principal: [mmartinez@icp.csic.es](mailto:mmartinez@icp.csic.es)

### 1. Introducción

Las reacciones de reducción (ORR) y de evolución de oxígeno (OER) son indudablemente dos de las reacciones que más importancia han adquirido en los últimos años en el desarrollo de tecnologías de conversión y almacenamiento de energía en dispositivos como pilas de combustible (FC), electrolizadores y baterías metal-aire. El elevado sobrepotencial de estas reacciones hace necesario el desarrollo de catalizadores que lleven a cabo la ORR y la OER de una manera eficiente. Una forma de incrementar la cinética de estas reacciones es el uso de electrolitos sólidos alcalinos. Este tipo de medio disminuye la corrosión de los materiales empleados como catalizadores, permitiendo el uso de metales no nobles, así como soportes basados en carbono. En particular, en los últimos años ha crecido el interés en catalizadores basados en grafeno dopado con nitrógeno y modificado con metales de transición como Fe o Co, debido a los buenos resultados obtenidos para ambas reacciones. Estos interesantes resultados están relacionados con la formación de sitios activos en la estructura del grafeno, basados en la formación de especies Me-N-C (Me = Co, Fe, Mn, etc.) [1]. El objetivo de este trabajo es la síntesis de materiales nanoestructurados, basados en aerogeles de grafeno dopados con nitrógeno y modificados con nanopartículas metálicas de Ti y Co, y el estudio de su actividad como catalizadores para la ORR y la OER.

### 2. Experimental

Para la síntesis de los catalizadores, sobre una dispersión acuosa de óxido de grafeno (GO) se han añadido, lentamente y en agitación constante, una cantidad determinada de nitrato de cobalto (II) y n-butóxido de titanio. A continuación, se ha añadido urea como reductor y como fuente de nitrógeno. Posteriormente, se ha llevado a cabo un tratamiento hidrotérmico a 180°C durante 12 horas. El aerogel obtenido, es secado mediante liofilización a -83°C. Finalmente, el aerogel seco se mezcla otra vez con urea como reductor y se calcina a 800°C durante 1 hora. El objetivo de esta síntesis es la obtención de catalizadores dopados con Ti, Co y con ambos metales, los cuales se han etiquetado como Ti/NGA, Co/NGA y CoTi/NGA respectivamente. Todos los catalizadores han sido caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas como análisis elemental, plasma de acoplamiento inductivo junto a espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) o microscopía de transmisión electrónica (TEM). La actividad catalítica frente a la ORR y la OER han sido medidas usando un sistema de tres electrodos en medio alcalino, utilizando como electrodos de trabajo un electrodo de disco rotatorio (RDE) en una solución de NaOH 0.1M, o un electrodo de difusión de gases en una disolución de KOH 6M. Todos los potenciales han sido referidos a un electrodo reversible de hidrógeno (RHE).

### 3. Resultados y discusión

La estructura cristalina de los catalizadores ha sido estudiada por XRD (Figura 1A). En el caso del aerogel con titanio, se han encontrado principalmente fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo, además de TiN. Para el aerogel con cobalto, la estructura cristalina mayoritaria se corresponde con el cobalto metálico, aunque se debe destacar la presencia de pequeños dominios de CoO. El catalizador CoTi/NGA se encuentra compuesto por una mezcla de las fases anteriormente comentadas, destacando la ausencia de  $\text{TiO}_2$  rutilo y TiN. Cabe destacar el desplazamiento del pico de difracción del óxido de grafito a mayores valores de  $2\theta$  ( $\sim 26^\circ$ ), confirmando la correcta reducción del GO en todos los catalizadores.

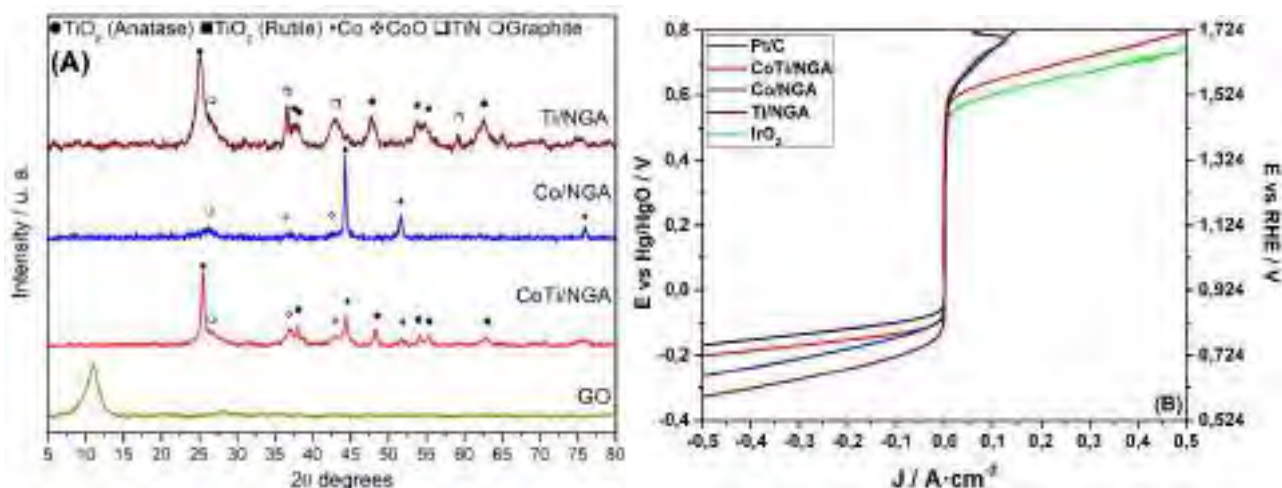


Figure 1. (A) Análisis XRD de los catalizadores. (B) Actividad hacia ORR/OER,  $v = 5 \text{ mV/s}$ , KOH 6M.

Con el fin de determinar la actividad catalítica de los materiales en una configuración con electrodo de difusión de gases, se ha empleado el método de voltamperometría lineal, barriendo entre 1,0 y 0,5 V para la ORR, y de 1,0 a 1,7 V respecto al RHE para la OER (Figura 1B). Los catalizadores Co/NGA y CoTi/NGA presentan un potencial de inicio para la ORR de 0,87 V, cercanos al obtenido con un catalizador de Pt/C comercial (0,90 V). Sin embargo, CoTi/NGA presenta una corriente más alta, muy cercana a la obtenida con un catalizador de Pt/C. Para la OER, los catalizadores Co/NGA y Ti/NGA presentan una actividad muy baja en comparación con un catalizador de  $\text{IrO}_2$  comercial. Sin embargo, el catalizador CoTi/NGA tiene un potencial de inicio de 1,48 V, un poco más alto que el obtenido para el  $\text{IrO}_2$  (1,44 V), y con una corriente muy cercana a este, demostrando el gran potencial del catalizador binario como catalizador bifuncional para ambas reacciones.

### 4. Conclusiones

El uso de partículas metálicas de Ti y Co de manera conjunta, favorece la creación de sitios activos en la matriz del aerogel de grafeno dopado con nitrógeno, permitiendo la obtención de materiales que presentan una buena actividad como electrocatalizadores tanto para la ORR como para la OER. Este tipo de materiales se postulan como una buena alternativa al uso de catalizadores basados en metales nobles como Pt o Ir.

### Agradecimientos.

Este trabajo está financiado por fondos del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN), bajo el proyecto ENE2017-83976-C2-1-R. Así mismo José Manuel Luque Centeno agradece al MICINN la financiación recibida a través de su programa de becas para la formación de doctores, y al CSIC por la financiación recibida a través del proyecto I-LINK1106.

### Referencias

1. J. M. Luque-Centeno, M. V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, G. Lemes, E. Pastor, M. J. Lázaro, *Renew. Ener.* 125 (2018) 182-192.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.049

## ESTUDIO DE LOS SISTEMAS Mo/ZSM-5 EN LA DEHIDROAROMATIZACIÓN DE METANO.

**A. Lopez-Martín\***, G. Colón, A. Caballero.

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Sevilla, España.

\* [angeles.lopez@icmse.csic.es](mailto:angeles.lopez@icmse.csic.es)

### 1. Introducción

Los procesos de valorización de gas natural y en concreto aquellos basados en la conversión directa de metano están en auge ya que permiten obtener los productos de interés a partir de metano, evitando el paso intermedio de producción de gas de síntesis, reduciendo así los costes y aumentando el valor añadido del producto final. Un ejemplo de estos procesos es la reacción de deshidroaromatización de metano, DAM, cuyo primer estudio fue publicado hace tres décadas por Wang y colaboradores [1] y suscitó el desarrollo de un proceso mediante el cual se pudiese convertir metano a hidrocarburos usando sistemas tipo Mo/ZSM-5. En general se acepta el papel de la zeolita soporte como un sistema selectivo de forma, donde la fase activa de molibdeno forma pequeños clusters metálicos [2-5] que bajo condiciones de reacción dan lugar a la formación de una fase de carburo de molibdeno que participa en un mecanismo bifuncional junto con los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita [6-7]. Sin embargo, a pesar de los avances realizados en este estudio, aún no se conocen completamente las características del proceso, quedando sin resolver aspectos esenciales desde el punto de vista catalítico como son la baja conversión o la rápida desactivación del catalizado, lo que impide la implantación industrial del proceso.

En este trabajo se estudian una serie de sistemas catalíticos de molibdeno soportados en ZSM-5 en los que se ha ido modificando la carga metálica desde el 1 al 10% de molibdeno. Los sistemas así preparados de han caracterizado haciendo uso de diferentes técnicas complementarias.

### 2. Experimental

Los catalizadores se prepararon por impregnación de la ZSM-5 (Alfa Aesar, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 23/1) previamente calcinada a 550°C en aire con y (NH<sub>4</sub>)Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> (Sigma Aldrich, 98%). Las muestras se volvieron a calcinar de nuevo, favoreciendo así la difusión de las diferentes especies metálicas en la zeolita, obteniendo la siguiente serie: 1%Mo/ZSM-5, 2%Mo/ZSM-5, 4%Mo/ZSM-5, 8%Mo/ZSM-5 y 10%Mo/ZSM-5.

Se ha realizado un completo estudio de caracterización de los catalizadores mediante diversas técnicas como DRX, S<sub>BET</sub>, Raman, H<sub>2</sub>-TPR, XPS y TEM.

El estudio de la actividad catalítica para la reacción de aromatización de metano se ha llevado a cabo en un reactor tubular de acero inoxidable con un flujo de 5 mL·min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub> puro empleándose para cada reacción 200 mg de catalizador. El reactor se calentó desde 50°C a 700°C con una rampa de 10 °C·min<sup>-1</sup>. La determinación del benceno y demás compuestos formados durante la reacción se llevó a cabo usando un cromatógrafo de gases 7890B conectado a la salida del reactor.

### 3. Resultados y discusión

La **Figura 1.a** muestra la producción de benceno obtenida. Se observa que al aumentar la carga metálica aumenta la producción de benceno hasta alcanzar un máximo para el catalizador del 4%Mo/ZSM-5, a partir del cual la producción de benceno empieza a decrecer con la carga de molibdeno. Así, tras unas 10 h de reacción, la producción de benceno con el catalizador 4%Mo/ZSM-5 es de 2 mmoles por gramo, mientras que el 10%Mo/ZSM-5, con más del doble de carga de metal, solo produce 1.5 mmoles de benceno.

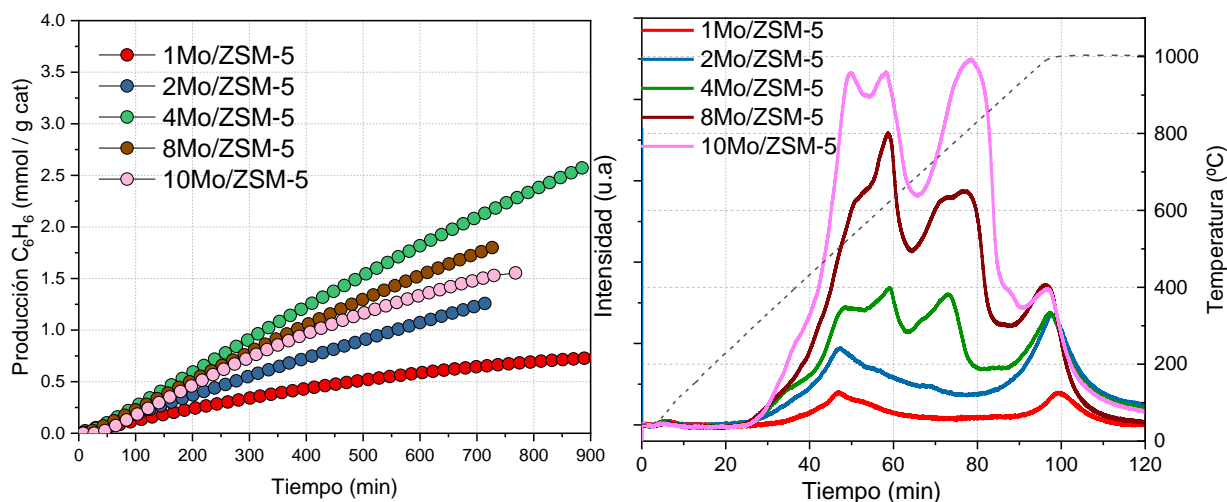


Figura 1.a) Producción de benceno y b) perfiles de H<sub>2</sub>-TPR de los sistemas estudiados.

En la **Figura 1.b** se representan los perfiles de H<sub>2</sub>-TPR para los diferentes sistemas estudiados. Se observa que para los catalizadores con baja carga metálica, como son el 1%Mo y 2%Mo/ZSM-5 aparecen dos procesos de reducción: uno centrado a 500 °C, y otro de alta temperatura por encima de 1000 °C. Sin embargo, en los sistemas catalíticos con mayor contenido metálico, como el 4%Mo/ZSM-5 o el 10%Mo/ZSM-5, se observan procesos de reducción adicionales a temperaturas intermedias, alrededor de 700 °C. Es importante señalar que el pico de alta temperatura situado a 1000 °C presenta la misma intensidad, independientemente del contenido en molibdeno del catalizador, lo que junto a datos obtenidos mediante técnicas complementarias, hace pensar que podría deberse a especies de molibdeno situado en la estructura microporosa de la zeolita.

#### 4. Conclusiones

El presente trabajo ha puesto de manifiesto la presencia de diferentes especies de molibdeno soportadas en la zeolita ZSM-5. Frente a las dos fases detectadas para las muestras con bajo contenido en Mo (1 y 2% en peso), se ha observado la formación de nuevas fases para cargas metálicas superiores, que en el caso del sistema 4%/ZSM-5 da lugar al catalizador más activo de la serie. El uso de técnicas de caracterización adicionales (XPS, TG, etc.) nos ha permitido además identificar el tipo de especies y su localización en el soporte de la zeolita ZSM-5.

#### Referencias

- [1] L.S. Wang, L.X. Tao, M.S. Xie, G.F. Xu, J.S. Huang, Y.D. Xu, *Catal. Lett.* 21 (1993) 35-41.
- [2] A. Martinez, E. Peris, G. Sastre, *Catal. Today* 107 (2005) 676-684.
- [3] D. Ma, W. Zhang, Y. Shu, X. Liu, Y. Xu, X. Bao, *Catal. Lett.* 66 (2000) 155-160.
- [4] H. Zheng, D. Ma, X. Bao, Z. H. Jian, H. K. Ja, Y. Wang, C. H. F. Peden, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3722-3723.
- [5] J. Gao, Y. Zheng, J.-M. Jehng, Y. Tang, I. E., Wachs, S. G. Podkolzin, *Science* 348 (2015) 686-690.
- [6] N. Kosinov, F. J. A. G. Coumans, E. A. Uslamin, A. S. G. Wijkema, B. Mezari, E. J. M. Hensen, *ACS Catal.* 7 (2017) 520-529.
- [7] N. Kosinov, A.S. G. Wijkema, E. Uslamin, R. Rohling, F.J.A.G. Coumans, B. Mezari, A. Parastaev, A.S. Poryvaev, M.V. Fedin, E.A. Pidko, and E.J.M. Hensen, *Angew. Chem.* 130 (2018) 1028-1032.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.050

## Viabilidad de dos catalizadores zeolíticos para el proceso MTH en lecho fluidizado

**Diego Zapater\***, Andrés Sanz-Martínez, Javier Lasobras, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menéndez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

\*Autor principal: dzapater@unizar.es

### 1. Introducción

La producción de hidrocarburos a partir de fuentes alternativas de carbono incluye como proceso prometedor la reacción de metanol sobre catalizadores zeolíticos en reactores de lecho fijo <sup>1</sup>. La operación en este tipo de reactores conlleva una serie de desventajas como la generación de puntos calientes o la pérdida de carga que sufre la corriente gaseosa al atravesar el lecho de catalizador. Para abordar estos problemas se propone operar en configuración de lecho fluidizado. Los catalizadores que se suelen utilizar para este proceso son zeolitas tales como ZSM-5 o SAPO-34 <sup>2</sup>, pero tanto su resistencia mecánica como su tamaño de partícula deben ser mejorados para adecuarlos a la operación en lecho fluidizado. Para esto, se realiza una aglomeración entre cada zeolita con una arcilla diferente y con alúmina <sup>3</sup>.

### 2. Experimental

Se han sintetizado dos tipos de catalizadores aglomerando una zeolita, una arcilla y alúmina, con una relación de pesos 50/30/20%. El primero de ellos a partir de ZSM-5 (*Zeolyst International*) y Boehmita (*Sasol Germany*), mientras que el segundo a partir de HSAPO-34 (*ACS Material*) y Bentonita (*Sigma Aldrich*). En ambos se ha utilizado  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Alfa Aesar*). Los ensayos catalíticos se han realizado en lecho fluidizado con una carga de catalizador de 15,0 g, entre 400 y 500 °C. Como alimentación se han introducido metanol evaporado y gas de arrastre (N<sub>2</sub>) para operar al doble de la velocidad de mínima fluidización, manteniendo un 90 % en volumen de metanol a la entrada del reactor. El análisis de los productos se ha realizado mediante GC (*Varian CP-3800*) para C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> y mediante CG-MS (*Shimadzu QP-2010*) para C<sub>5+</sub> y BTX. La estabilidad mecánica de los catalizadores se ha analizado mediante ensayos de resistencia mecánica manteniendo las condiciones experimentales anteriores y alimentando únicamente nitrógeno durante 24 h.

### 3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presenta la caracterización de superficie específica BET y estructura porosa de las muestras.

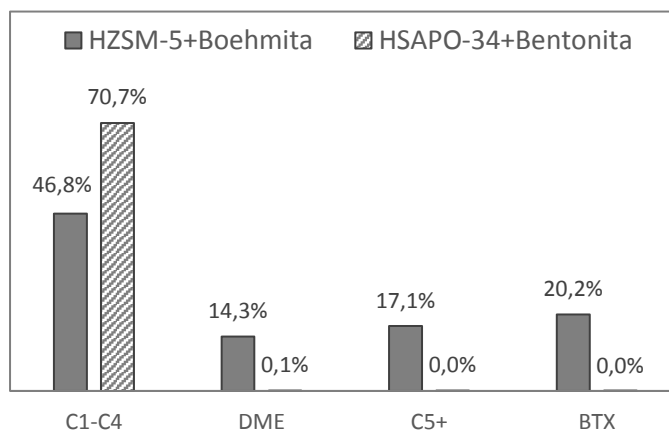
Tabla 1. Área BET y estructura porosa de los sólidos empleados.

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )		Volumen de poro (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )		Tamaño de poro (nm)	
	Total	Micro	Total	Micro	Total	Micro
<i>HZSM-5</i>	320	202	0,23	0,11	2,8	2,1
<i>HSAPO-34</i>	609	600	0,29	0,28	1,9	1,9
<i>Boehmita</i>	212	-	0,49	-	9,0	-
<i>Bentonita</i>	23	4,28	0,08	-	14,5	-
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	179	-	0,38	-	8,1	-
<i>HZSM-5 + Boehmita</i>	288	113	0,40	0,06	5,5	2,1
<i>SAPO-34 + Bentonita</i>	360	321	0,25	0,15	2,7	1,9

La aglomeración produce una mezcla física entre cada zeolita, su correspondiente arcilla aglomerante y la alúmina (cuyas propiedades son resultado de una ponderación en peso en relación 50/30/20%). Aunque el aglomerante no afecta a la estructura microporosa, el área superficial de los catalizadores se ve reducida.

Se ha estudiado el efecto de la temperatura con ambos tipos de catalizadores. Como ejemplo, en la Figura 1 se muestra la selectividad a los grupos de productos a 500°C. Considerando al dimetiléter como reactivo (producto inicial con papel de intermedio en la generación de los otros), el catalizador basado en SAPO-34 presenta mayor actividad que el basado en ZSM-5, ya que para el primero la selectividad a dimetiléter es menor que para el segundo (0,1% frente a 14,3%). Sin embargo, la estabilidad catalítica con el catalizador basado en SAPO-34 es menor, ya que presenta mayor selectividad a coque (29,3% frente a 0,3%).

Atendiendo a la distribución de productos, con el catalizador basado en SAPO-34 solo se obtienen hidrocarburos con entre 1 y 4 carbonos, mientras que para el catalizador de ZSM-5 también se obtienen hidrocarburos más pesados. La aglomeración permite operar con una configuración de reactor en lecho fluidizado, ya que la alúmina mejora la resistencia mecánica y la arcilla proporciona mayor tamaño de partícula, evitándose así el arrastre del catalizador. La aglomeración resulta efectiva en ambos casos. Tras las primeras 24 horas de operación se pierde por erosión un 17,3% del peso con el catalizador basado en SAPO-34 y un 5,5% del peso en el caso del catalizador basado en ZSM-5. Tras analizar la pérdida de peso por erosión en ensayos posteriores se obtiene que ésta es inferior al 0,5% en ambos casos.



**Figura 1.** Selectividad a productos (% en peso de carbono) para los catalizadores aglomerados.

#### 4. Conclusiones

El proceso de aglomeración de las dos zeolitas estudiadas con dos arcillas y alúmina proporciona un sólido que mantiene las propiedades catalíticas, aunque sus propiedades físicas cambian. El catalizador basado en la zeolita SAPO-34 presenta mayor actividad catalítica, aunque también presenta mayor tendencia a la formación de coque. Por su parte, el catalizador basado en ZSM-5 presenta una distribución de productos más amplia y más estabilidad tanto mecánica como catalítica. Como resultado de este trabajo, se puede concluir que la operación en lecho fluidizado con ambos catalizadores aglomerados es viable y se plantea su utilización en configuraciones de lecho fluidizado con zona de regeneración en el mismo lecho.

#### Referencias

1. A. Galadima, O. Muraza. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 25 (2015), 303-316.
2. Y. Zhou, L. Qi, Y. Wei, & Z. Liu. *Molecular Catalysis*, 433 (2017), 20-27.
3. J. Lasobras, J.A. Medrano, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, A. Jimenez, M. Da Silva, M.J. Franco, I. Barrio, J. Lázaro. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 15 (2017).



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.051

## Desarrollo de catalizadores de cobalto soportados sobre alúmina estables y selectivos en la síntesis de Fischer-Tropsch.

**A. Berenguer<sup>1\*</sup>, J. A. Díaz<sup>1,2</sup>, T. Andreu<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Grupo de materiales avanzados para la energía, Instituto de investigación en energía de Cataluña (IREC), Barcelona, España.

<sup>2</sup> Departamento de ingeniería mecánica, química y diseño industrial, Universidad politécnica de Madrid, España.

\*[amberenguer@irec.cat](mailto:amberenguer@irec.cat)

### 1. Introducción

El aumento en la importancia del concepto de biorrefinería en los últimos años ha venido acompañado del uso de fuentes de biomasa como materia prima para la producción de biocombustibles. En este contexto, la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) se espera que tenga un papel crucial en los próximos años. Dicha reacción convierte el gas de síntesis, obtenido mediante de la gasificación de biomasa, en hidrocarburos de distinta naturaleza. Se han utilizado dos tipos de materiales en la industria: catalizadores basados en hierro, sí el fin es obtener hidrocarburos ligeros o alcoholes, y basados en cobalto, los cuales son más selectivos hacia la producción de hidrocarburos de cadena larga y ceras. No obstante, el uso de catalizadores de cobalto genera una notoria cantidad de metano e hidrocarburos ligeros. Como alternativa, se han invertido considerables esfuerzos en identificar y optimizar promotores capaces de reducir la formación de estos compuestos maximizando la producción de cadenas largas de carbono, dado que estos pueden ser usados como combustibles para el sector transporte. Con tal fin, en este trabajo se estudia el efecto de incorporar lantano y cerio al material  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  puesto que en estudios anteriores se ha observado que dichos metales han afectado significativamente a la selectividad hacia el tipo de hidrocarburos sintetizados<sup>1</sup>.

Por otro lado, este estudio analiza el efecto del recubrimiento del catalizador con distintas capas de alúmina, mediante la técnica de depósito por capa atómica ("*atomic layer deposition*", ALD), con el propósito de evitar la desactivación de dichos materiales<sup>2</sup>, hecho que dificulta su consolidación como una alternativa viable para la producción de combustibles sintéticos.

### 2. Experimental

Los materiales de referencia usados han sido esferas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (500  $\mu\text{m}$ ) y  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (16,3 % de cobalto en peso) suministrados por la compañía Johnson Matthey. El material  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ha sido sintetizado mediante impregnación a humedad incipiente siguiendo el procedimiento descrito en bibliografía<sup>3</sup>. La incorporación tanto de La y Ce sobre el material  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como de La, Ce y Co sobre las esferas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se ha llevado a cabo mediante impregnación a humedad a incipiente con la posterior calcinación. Los ratios molares promotor/cobalto utilizados han sido 0.05 y 0.1. Por otro lado, el procedimiento de ALD ha sido realizado mediante la incorporación de trimetilamonio, agua y  $\text{N}_2$  para purgar, siguiendo la secuencia TMA- $\text{N}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{N}_2$ , a 300 °C. Todos los catalizadores han sido caracterizados mediante técnicas como fisorción de  $\text{N}_2$ , difracción de rayos X (DRX), reducción térmica programada (TPR) con  $\text{H}_2$ , quimisorción de CO y titulación de  $\text{O}_2$  (TPO). La actividad catalítica de estos materiales en la síntesis de FT ha sido evaluada en un reactor de lecho fijo. En cada reacción, 0,5 g de muestra se diluyen en 5 g de SiC para evitar gradientes de temperatura. Primeramente, las muestras son reducidas a 380 °C en hidrógeno. Posteriormente, el sistema se enfría a 150 °C y se introducen 200 ml/min de la mezcla de reactivos (70 % vol. de gas de síntesis ( $\text{H}_2/\text{CO}= 2,1$ ), 25 % vol. de  $\text{CO}_2$  y 5 % vol. de  $\text{N}_2$ , estándar interno). Seguidamente el reactor se calienta hasta 230 °C y se mantienen los 200 ml/min durante 16 h. Finalmente, se ajusta el caudal con el objetivo de alcanzar una conversión de CO alrededor del 50 %.

### 3. Resultados y discusión

Los análisis de fisiorción de  $N_2$  muestran una reducción en el tamaño de poro tras la incorporación de los promotores lo que puede indicar un bloqueo de los mismos por parte de dichos óxidos. Así mismo, a través de la ecuación de Scherrer se observa una disminución en el tamaño de cristal del Co metálico al incorporar La y Ce mediante co-impregnación. Mediante quimisorción de CO se comprobó que este efecto se puede atribuir a una mejora en la dispersión del cobalto metálico cuando se incorpora simultáneamente con los promotores. En los análisis TPR de  $H_2$  se advierte que la incorporación de La y Ce provoca un desplazamiento a altas temperaturas de la señal asociada con la reducción de especies de aluminatos de Co, haciendo más difícil la reducción de dichas especies. En el caso del material preparado mediante co-impregnación se percibe el efecto contrario, indicando que la incorporación simultánea de La, Ce y Co facilita la reducibilidad de esta especie.

Por otro lado, mediante las técnicas de TPR de  $H_2$  y TPO se observa que el recubrimiento del catalizador  $Co/\gamma-Al_2O_3$  con capas de alúmina, mediante ALD, produjo importantes cambios en la reducibilidad de las partículas de  $Co^0$  posiblemente debido a la formación de especies de aluminato de cobalto difíciles de reducir. Los resultados catalíticos revelan que la incorporación de La y Ce sobre el material  $Co/\gamma-Al_2O_3$  conlleva una disminución en la conversión inicial de CO. Sin embargo, al comparar selectividades a conversiones de CO similares se advierte una disminución en la selectividad hacia la formación de metano promovido por una mayor formación de hidrocarburos pesados. La Figura 1A revela que el material  $0,05La0,05Ce16Co/\gamma-Al_2O_3$  muestra el mejor balance entre conversión de CO y selectividad hacia C5+. Adicionalmente, el material preparado mediante co-impregnación muestra una mayor selectividad hacia hidrocarburos C5+.

Finalmente, la Figura 1.B revela que el material con 3 capas de ALD muestra una mayor actividad catalítica tras 90 horas de reacción en comparación con el material de referencia, lo que significa una mayor resistencia a la desactivación.

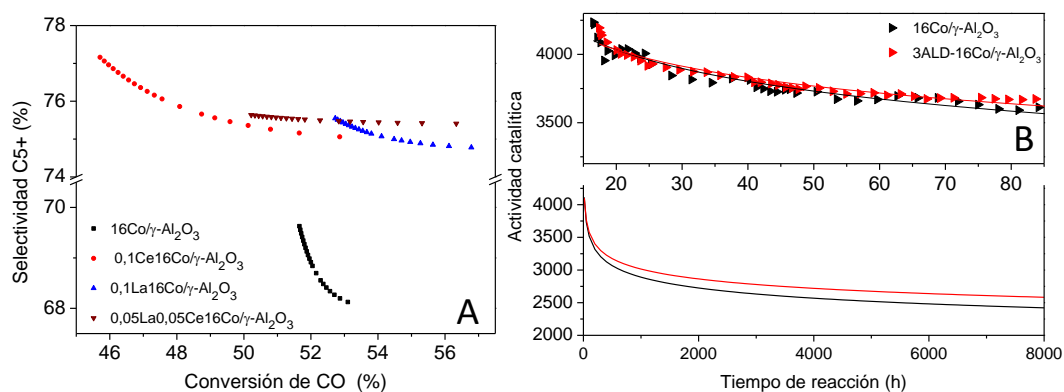


Figura 1. Conversión CO vs selectividad C5+ (A) y actividad catalítica (B).

### 4. Conclusiones

La impregnación de La y Ce mejora la selectividad hacia la formación de cadenas largas de hidrocarburos disminuyendo la conversión inicial de CO. Por otro lado, la resistencia a la desactivación del material  $16Co/\gamma-Al_2O_3$  se ve incrementada con la incorporación de capas de ALD. En futuros trabajos se tratará de combinar ambas mejoras con el fin de sintetizar un catalizador óptimo para la síntesis de Fischer-Tropsch.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado a través del proyecto europeo "Heat to Fuel" ("Grant number": 764675), financiado mediante el programa de investigación "horizonte 2020" de la unión europea.

### Referencias

- 1 L. He, B. Teng, Y. Zhang and M. Fan, *Appl. Catal. A Gen.*, 505 (2015) 276–283.
- 2 J. Lu, J. Elam and P. Stair, *Acc. Chem. Res.*, 46 (2013) 1806–1815.
- 3 J. Clarkson, P. R. Ellis, R. Humble, G. J. Kelly, M. McKenna and J. West, *Appl. Catal. A Gen.*, 550 (2018) 28–37.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.052

## Producción de hidrógeno a partir de la descomposición del ácido fórmico catalizada por PdCo/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Miriam Navlani-García<sup>1,2</sup> \*, David Salinas-Torres<sup>2</sup>, Kohsuke Mori<sup>2</sup>, Yasutaka Kuwahara<sup>2</sup>, Hiromi Yamashita<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante, E-03080, España

<sup>2</sup> Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

\*Autor principal: dirección [miriam.navlani@ua.es](mailto:miriam.navlani@ua.es)

### 1. Introducción

El hidrógeno es considerado hoy en día como una alternativa a los vectores energéticos convencionales basados en combustibles fósiles. Sin embargo, su uso está limitado por problemas relacionados con su almacenamiento y transporte. El almacenamiento químico de hidrógeno ofrece ventajas con respecto a los métodos físicos en términos de seguridad. Existen numerosas moléculas empleadas para el almacenamiento de hidrógeno y, dentro de ellas, el ácido fórmico es una opción muy prometedora debido tanto a sus propiedades como a su elevado contenido en hidrógeno (43.8 g H<sub>2</sub> Kg<sup>-1</sup> y 52 g H<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>)<sup>1</sup>. De acuerdo a estudios recogidos en la bibliografía, los catalizadores basados en Pd son los más activos para catalizar la descomposición de ácido fórmico mediante la reacción de deshidrogenación (HCOOH ↔ H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>)<sup>2</sup>. Asimismo, se ha observado también que la incorporación de otros metales en las nanopartículas mejora considerablemente el comportamiento de los catalizadores. En esta línea, los catalizadores de PdAg y PdAu han sido ampliamente estudiados para esta aplicación<sup>3</sup>, aunque el uso de nanopartículas bimetalicas que contengan metales no nobles es más interesante desde el punto de vista económico. En este estudio se analiza el efecto de la composición de los catalizadores basados en nanopartículas de PdCo soportadas sobre nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) en la descomposición de ácido fórmico en fase líquida.

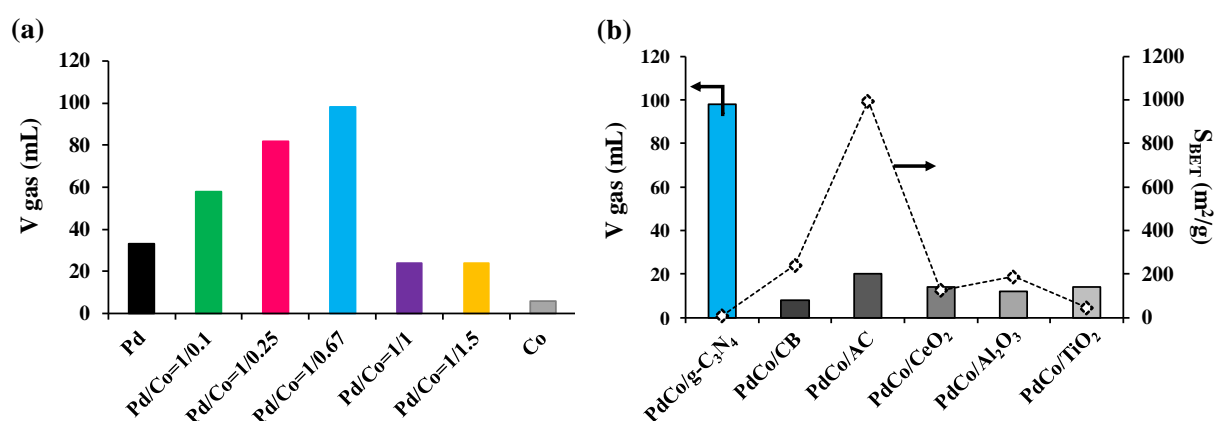
### 2. Experimental

Catalizadores de PdCo con varias composiciones de las nanopartículas (relación molar Pd/Co de 1/0.1, 1/0.25, 1/0.7, 1/1 and 1/1.5) y cantidades fijas de Pd del 1 wt.% se prepararon mediante el método de impregnación seguida de reducción con NaBH<sub>4</sub>. Los catalizadores resultantes se denominaron como PdCo/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (X/Y), siendo X/Y la relación molar Pd/Co. Por otro lado, se estudió también el efecto del soporte empleando soportes convencionales (negro de carbón (CB), carbón activado (AC), CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>) y una composición fija de las nanopartículas de Pd/Co = 1/0.7 (relación molar)<sup>4</sup>. Dichos catalizadores se nombraron como PdCo/CB, PdCo/AC, PdCo/CeO<sub>2</sub>, PdCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PdCo/TiO<sub>2</sub>. Los catalizadores fueron caracterizados de forma detallada y su actividad catalítica en la descomposición de ácido fórmico en fase líquida fue evaluada mediante cuantificación del gas generado a 75 °C y tiempos fijos de reacción.

### 3. Resultados y discusión

La Figura 1 recoge los resultados de la actividad catalítica (en términos de volumen de gas generado) de las diferentes muestras basadas en PdCo/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con diferente relación de Pd/Co en la composición de las nanopartículas (Figura 1 (a)), así como la comparación del comportamiento catalítico de muestras basadas en soportes de diferente naturaleza y composición fija de las nanopartículas (Figura 1 (b)). Como se puede observar, la composición de las nanopartículas afecta significativamente en el comportamiento final de los

catalizadores, siendo la composición óptima la relación molar Pd/Co = 1/0.7 de entre todas las analizadas en este estudio. Por otro lado, la comparación del comportamiento catalítico frente a las muestras preparadas con otros soportes convencionales (Figura 1(b)) pone de manifiesto el papel del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en la preparación de catalizadores eficientes para la reacción de estudio. La caracterización de los catalizadores reveló que, para una composición fija de las nanopartículas, el tamaño de las mismas es considerablemente menor en la muestra basada en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que aquella preparada con un carbón activado (2.5 ± 0.4 nm y 9.1 ± 2.2 nm, para las muestras PdCo/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(1/0.7) y PdCo/AC(1/0.7), respectivamente), lo cual puede deberse al efecto estabilizador de los átomos de nitrógeno presentes en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Por otro lado, se ha observado que, para catalizadores basados en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la incorporación de Co afecta también al tamaño medio de las nanopartículas resultantes, siendo mucho mayores en el caso del catalizador monometálico en comparación con el bimetálico (3.8 ± 1.8 nm y 2.5 ± 0.4 nm, para Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y PdCo/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(1/0.7), respectivamente).



**Figura 1.** Volumen de gas generado a 75 °C tras 1 h de reacción a partir de la descomposición de ácido fórmico catalizada por: (a) Catalizadores de PdCo/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con varias composiciones de las nanopartículas y (b) catalizadores de PdCo sobre varios soportes y composición fija de las nanopartículas (relación molar Pd/Co de 1/0.7).

Se comprobó también que la formación de nanopartículas bimetálicas de PdCo da lugar a especies de Pd con mayor densidad electrónica, las cuales favorecen la deshidrogenación de ácido fórmico. Se ha observado que la composición de las nanopartículas tiene un efecto importante tanto en su tamaño medio como en sus propiedades electrónicas. Los resultados obtenidos revelaron que el soporte empleado también juega un papel importante en las características finales de los catalizadores. Como consecuencia de todo ello, la muestra con mejor comportamiento catalítico (PdCo/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(1/0.7)) presentó un TOF de 1193 h<sup>-1</sup>, lo cual es un valor muy prometedor comparado con otros catalizadores que contienen metales no nobles en su composición.

#### 4. Conclusiones

Se han preparado catalizadores basados en nanopartículas de PdCo de composición controlada soportadas sobre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y se ha evaluado su comportamiento en la reacción de descomposición del ácido fórmico. El catalizador PdCo/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fue el más activo bajo las condiciones de estudio, lo cual se atribuye tanto al tamaño como a las propiedades electrónicas de las nanopartículas.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a la *Japan Society for the Promotion of Science* (JSPS, A17F173810 y J171015004) y al proyecto Plan GenT (CDEIGENT/2018/027) por el apoyo económico.

#### Referencias

1. M. Navlani-García, M. Martis, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, K. Mori, H. Yamashita, *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 364–371.
2. M. Navlani-García, K. Mori, A. Nozaki, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *ChemistrySelect.*, 1 (2016) 1879 – 1886.
3. M. Navlani-García, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *NPG Asia Mater.*, 10 (2018) 277–292.
4. M. Navlani-García, D. Salinas-Torres, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *Int. J. Hydrog. Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.057>.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.053

## Economically viable biomass upgrading: hydrogen free HDO reactions using noble metal based catalysts supported on activated carbon

J.L. Santos<sup>1</sup>, J. Wei<sup>2</sup>, L. Pastor-Perez<sup>2</sup>, M. A. Centeno<sup>1</sup> and T. R. Reina<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla, Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla Centro mixto US-CSIC Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Seville, Spain

<sup>2</sup>Department of Chemical and Process Engineering, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey, Guildford, UK

\*corresponding author: [t.ramirezreina@surrey.ac.uk](mailto:t.ramirezreina@surrey.ac.uk)

### 1. Introduction

The production of hydrocarbon fuels from biomass is a major challenge in the effort to develop advanced biofuels for a low carbon society. In order to produce petroleum-like hydrocarbon fuels, the oxygen atoms in bio-oils must be removed, which is typically achieved by catalytic hydrodeoxygenation (HDO) a standard and promising route. Nevertheless, the “Achilles Heel” of this approach is the supply of H<sub>2</sub> - an expensive resource which imposes a tremendous economic limitation to the implementation of HDO in large scale production units [1]. In order to overcome this restriction, in this work water was used as a hydrogen source thus improving the overall economic efficiency for the bio-oil upgrading process. Hydrogen free guaiacol hydrodeoxygenation was investigated using different noble metal (Ru, Rh, Pd, Au)-based catalysts. Both fresh and spent catalysts were comprehensively characterized and the physicochemical properties correlated with the observed catalytic trends.

### 2. Experimental

A charcoal powder DARCO® was used as carbon support. Catalysts were prepared by wetness impregnation with acetone and aqueous solutions of metal precursors. Due to the difficulty of obtaining small gold nanoparticles by wetness impregnation, the gold catalyst was prepared by colloidal synthesis. In all cases, the catalysts were synthesized with a nominal value of 2% (wt.%) of the reduced metal.

All solids were characterized by means of SBET, XRD, SEM and HR-TEM microscopies, ICP, Elemental analysis, TPD and DRIFTS.

The HDO catalytic activity was tested in a Parr reactor at 50 bar pressure and 250°C during 4 h. The experiments were carried out under the following conditions: 50 mL of a 0,01 mg/mL guaiacol solution and 200 mg of catalyst. Guaiacol and possible products concentrations were determined by gas chromatograph-flame ionisation detector (GC/FID) and the activity expressed in terms of products conversion were represented.

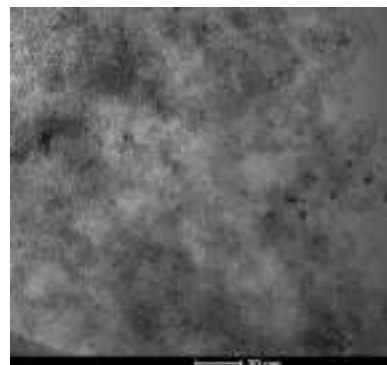
### 3. Results and Discussion

The synthesized noble metal catalyst present particle sizes below 10 nm as shown in the selected TEM image (**Figure 1**). In all cases the metal loading was fairly close to nominal value (2%) indicating the suitability of the preparation method for the different noble metal based materials. Dispersion of the active phase was estimated from TEM data, assuming cuboctahedra particles and the active phase loading measured by ICP

analysis. All the noble metal catalyst are slightly acidic and the metal dispersion decreased in following order: Ru/C>Pd/C>Au/C>Rh/C, **Table 1**.

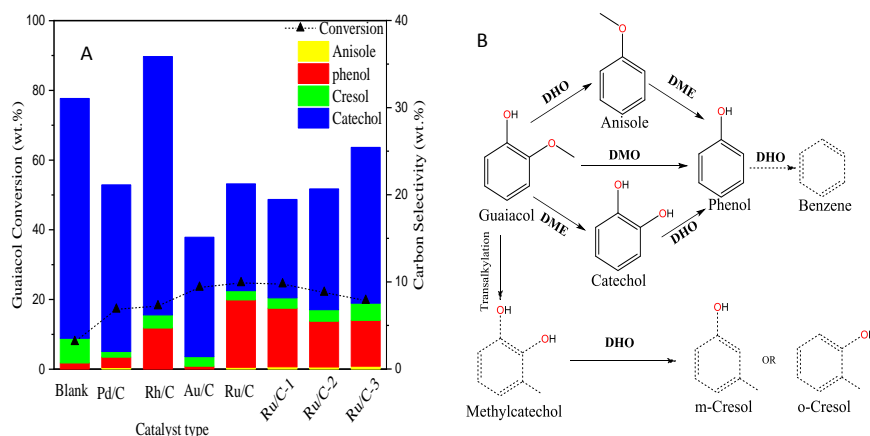
**Table 1.** Catalyst characterization

Metal	TEM particle size (nm)	% Metal [ICP]	Calculated Dispersion (%)	Acidity (pH)
Au	5.95	1.96	22.2	6.5
Pd	3.92	2.94	33.5	6.47
Rh	6.96	1.39	20.1	6.38
Ru	2.61	2.05	48.2	6.74



**Figure 1.** Selected TEM image of the Ru/C sample

The catalytic activity of the studied samples is depicted in **Figure 2a**. All the catalysts are active in the process with Ru/C being the most promising material within the series in good agreement with the metallic dispersion trend. Indeed, this catalyst reaches 25% conversion of guaiacol – an outstanding result if we consider that the reaction is carried out in water without any external H<sub>2</sub> supply. Also this sample is rather selective to partial de-oxygenated products and seems to promote demethoxylation and dehydroxylation reactions as intended from the proposed reaction pathway in **Figure 2b**. Very importantly, the Ru/C sample is quite stable and resisted multiple reaction cycles with just a slight activity drop. The post reaction characterisation



**Figure 2.** a) Catalytic screening in the HDO reaction; b) Proposed reaction pathway

## Conclusions

Overall this work demonstrates the viability of “H<sub>2</sub> free” HDO reactions using noble metal based catalysts. This approach is still preliminary but quite unique and it can have a significant impact in biomass upgrading technologies.

## References

- W. Jin, L.Pastor- Pérez, D. Shen, A. Sepúlveda-Escribano, S. Gu, T. R.Reina ChemCatChem (2019) DOI 10.1002/cctc.201801722.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.054

## Composites basados en carbón activado derivado de hueso de oliva y nanobarras de MnO<sub>2</sub> para su uso como cátodos en baterías sostenibles Li-S.

**Fernando Luna-Lama<sup>1\*</sup>, Celia Hernández-Rentero<sup>1</sup>, Álvaro Caballero<sup>1</sup> y Julián Morales<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, España.

[q12lulaf@uco.es](mailto:q12lulaf@uco.es)

### 1. Introducción

Las baterías de Litio-Azufre (Li-S) son sistemas viables para satisfacer las altas demandas energéticas de vehículos eléctricos y dispositivos de almacenamiento de energía a gran escala. La reacción electroquímica entre Li y S suministra una capacidad y energía específicas teóricas de 1675 mAh g<sup>-1</sup> y 2600 Wh kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Además, el S es un elemento abundante, barato y respetuoso con el medio ambiente. A pesar de estas ventajas, la batería Li-S presenta varios inconvenientes: (i) el carácter aislante del S y de su producto de descarga, Li<sub>2</sub>S (ii) la significativa expansión/contracción volumétrica del S durante las reacciones de carga-descarga (iii) el “efecto shuttle”, que es la disolución de los polisulfuros de litio (LiPS) en el electrolito que causa la pérdida de capacidad de ciclado y la corrosión del electrodo de Li.

Como solución para contrarrestar estos problemas se proponen materiales basados en carbono que sean de bajo coste y alta sostenibilidad. En este contexto, se encuentran los carbones activados (AC), que son materiales carbonosos generalmente procedentes de residuos de la biomasa, que tienen la característica de poder inducir un sistema de poros durante su preparación, según el método de activación utilizado (físico o químico). Estos materiales se caracterizan por tener una buena conductividad que permite contrarrestar el comportamiento aislante del S, además de una elevada porosidad que permite amortiguar los cambios de volumen del S y atrapar a los polisulfuros generados en su sistema de poros, mitigando el efecto shuttle. Sin embargo, las propiedades no polares en estos compuestos debilitan las interacciones con las especies polares de LiPS. Para restringir su difusión, se han investigado óxidos de metales de transición como los de Mn, que destacan por su variedad de fases y estados de oxidación, además de su gran abundancia y baja toxicidad.<sup>1</sup>

### 2. Experimental

En este trabajo se ha utilizado un carbón microporoso obtenido a partir de huesos de oliva<sup>2</sup>, combinado con nanobarras de MnO<sub>2</sub> preparadas mediante un proceso hidrotermal. Los composites de AC/MnO<sub>2</sub>/S se prepararon por métodos simples mecanoquímicos y solvotermales. Las propiedades químicas, estructurales y morfológicas se estudiaron mediante XRD, XPS, SEM/EDS, TGA e isothermas de adsorción-desorción en N<sub>2</sub>. La preparación de los electrodos se realizó mezclando los composites con PVDF como aglutinante, y carbón Super P como agente conductor, agregando NMP como dispersante. La suspensión resultante se recubrió en una lámina de Al utilizando la técnica de Doctor Blade. Las mediciones electroquímicas se realizaron en celdas de tipo botón CR2032 ensambladas dentro de una caja de guantes provista de Ar, utilizando Li metal como ánodo, una membrana de PE como separador, y un electrolito de una sal de LiTFSI con LiNO<sub>3</sub> en DOL y DME (1:1, v/v). Se realizaron medidas de VC y EIS, y test galvanostáticos en un rango de voltaje entre 1,8-2,7 V a diferentes densidades de corriente (donde 1 C se define como 1675 mA g<sup>-1</sup> para el S).

### 3. Resultados y discusión

En el espectro de XRD del óxido de manganeso las reflexiones (102) y (003) confirmaron la formación de la fase estructural amorfa  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, mientras que para el espectro del carbón activado sus picos débiles y anchos (002) y (100) son los típicos de carbonos altamente desordenados. La caracterización de los composites por XPS mostró en los espectros del C1s, S2p y O1s una mayor contribución de enlaces C-O, S-O y Mn-O por la presencia de MnO<sub>2</sub> oxidante, mientras que la simetría de las bandas del espectro de Mn2p constataron la presencia de Mn<sup>4+</sup> en su estructura. Las imágenes SEM mostraron que el MnO<sub>2</sub> presenta una morfología en forma de microesferas ( $\phi = 4$ -10 $\mu$ m) con nanobarras, el carbón activado tiene una morfología esponjosa, y el azufre forma partículas micrométricas de tamaño y forma variables. En las imágenes de los composites, el composite obtenido por síntesis mecanoquímica presenta una pérdida de morfología y distribución más homogénea que el solvotermal. En las medidas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> cabe destacar que la isoterma del AC es mixta entre tipo I (sistema microporoso) y tipo IV (sistema mesoporoso).

En las propiedades electroquímicas de los composites, las curvas de descarga/carga galvanostáticas registradas a 0.1 C muestran dos mesetas de descarga ubicadas a 2.3 y 2.0 V típicas de baterías de Li-S, asociadas a la oxidación del S<sub>8</sub> a polisulfuros de cadena larga (Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>, 4≤n≤8), y a su posterior reducción a Li<sub>2</sub>S, respectivamente. Estas mesetas se pueden contrastar con los picos catódicos y anódicos obtenidos de las curvas de VC. Los valores de capacidad de descarga suministrados por los tres composites en función del número de ciclos a 0.1 C fueron superiores en los composites de AC/MnO<sub>2</sub>/S, debido al efecto notable que juega el MnO<sub>2</sub> en la oxidación de los polisulfuros, mitigando el efecto shuttle. Este comportamiento también se reflejó a diferentes densidades de corriente, tanto a valores fijos (0.5 y 1C) como variables (*Rate Capability*). Finalmente, las medidas de Impedancia (EIS) también mostraron unos valores de resistencia menores en los composites con MnO<sub>2</sub> tanto a circuito abierto como durante el ciclado.

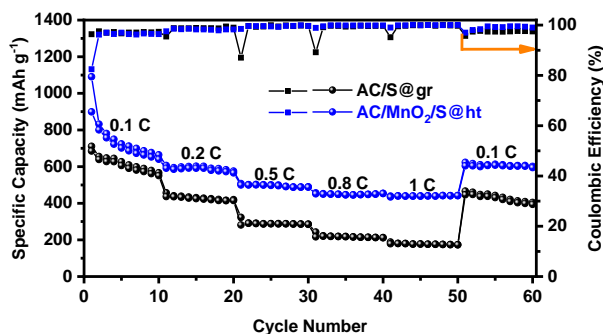


Figura 1. Test de *rate capability* de los composites AC/S@gr y AC/MnO<sub>2</sub>/S@ht.

### 4. Conclusiones

Se han preparado composites con S a partir de un carbón activado derivado de la biomasa y nanobarras de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> por métodos sostenibles y de bajo coste. Estos materiales han permitido mejorar la capacidad y las propiedades de ciclado en baterías de Li-S. Dicha mejora se atribuye al efecto sinérgico derivado de la matriz porosa y conductora del carbón activado junto con el carácter oxidante y morfología específica que presentan las nanobarras de MnO<sub>2</sub> para atrapar y confinar a los polisulfuros, mitigando el efecto shuttle.

### Agradecimientos

Investigación financiada por MINECO (Proyecto MAT2017-87541-R) y Junta de Andalucía (FQM-175).

### Referencias

1. S. Rehman, T. Tang; Z. Ali, X. Huang, Y. Hou. *Small* 13 (2017), 20.
2. N. Moreno, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales. *Carbon* 70 (2014), 241-248.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.056

## Synthesis of hydrotalcite-like compounds from aluminum saline slag wastes for the removal of diclofenac and salicylic acid under UV radiation

Leticia Santamaría<sup>1</sup>, Miguel A. Vicente<sup>2</sup>, Sophia Korili<sup>1</sup>, Antonio Gil<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>INAMAT-Science Department, Public University of Navarra, 31006 Pamplona, Spain

<sup>2</sup>GIR-QUESCAT, Department of Inorganic Chemistry, University of Salamanca, 37008 Salamanca, Spain

\**andoni@unavarra.es*

### 1. Introduction

Aluminum saline slag wastes are hazardous materials generated during secondary aluminum melting processes [1-3]. From the chemical composition of the saline slags generated, the fraction known as non-metallic products, NMP, is the most important, with the presence of aluminum oxide under high contents. After chemical treatment, this fraction could be applied directly or the aluminum can be recovered as a high-value-added product and used to synthesize materials with several applications such as adsorbents and catalysts [4-6].

The production and consumption of drugs has generated awareness on the need for an effective operating procedure concerning the disposal and control of pharmaceutical waste. In this context, there is an increasing presence of emerging contaminants and, particularly, of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in the aquatic environment. These types of contaminants can be considered as anthropogenic markers for wastewater contamination.

In the present study, hydrotalcites-like compounds are synthesized by a modified co-precipitation method using aluminum extracted from the saline slag wastes. The materials are characterized and applied to the catalytic photodegradation of diclofenac and salicylic acid in aqueous solutions, which can be considered as representative anthropogenic markers.

### 2. Experimental

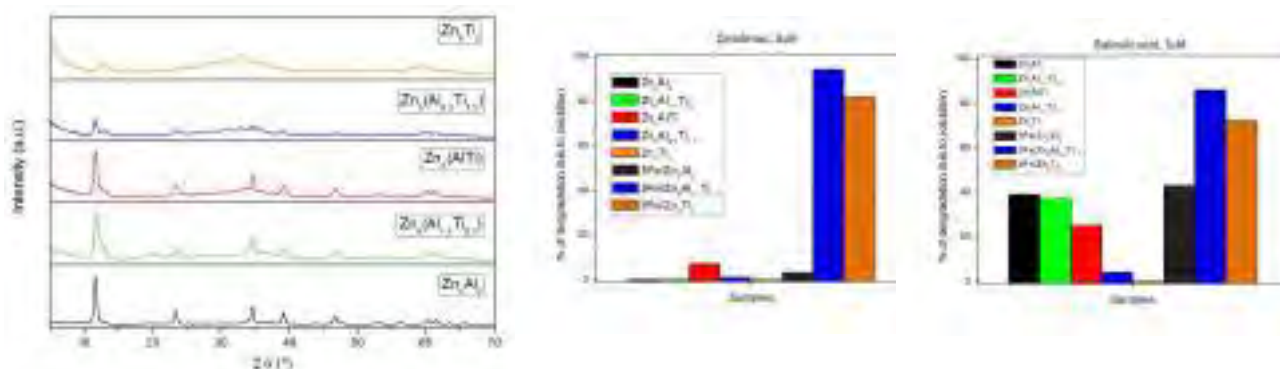
The material used in the present study was an aluminum saline slag previously treated with hot water in order to separate the soluble salts. This material was submitted to aluminum chemical extraction, which was carried out using aqueous solutions of NaOH 2 mol/dm<sup>3</sup> for 2 h under reflux conditions [5]. The ZnFeTiAl hydrotalcites were synthesized via the co-precipitation method varying the concentrations of Zn-Fe-Ti-Al in order to test their catalytic performance in the photodegradation of diclofenac and salicylic acid in aqueous solutions. For the synthesis of ZnAl hydrotalcite, 200 cm<sup>3</sup> of a solution 0.2 mol/dm<sup>3</sup> of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 0.75 mol/dm<sup>3</sup> of Zn<sup>2+</sup> was added drop-wise to a stirred solution of Al<sup>3+</sup> (200 cm<sup>3</sup>, 0.25 mmol/dm<sup>3</sup>). Thus, the Zn/Al mole ratio was 3:1. For the hydrotalcites containing Fe<sup>3+</sup> or Ti<sup>3+</sup>, the corresponding amounts of these cations were added, maintaining the ratio Zn/M<sup>3+</sup> of 3:1 (M<sup>3+</sup> = Al<sup>3+</sup> + (Fe<sup>3+</sup> or Ti<sup>3+</sup>)). The final mixture was continuously stirred for 1 h at 333 K. The resulting solid material was separated by filtration and washed with hot water to remove unreacted substances. The cake obtained was dried at 333 K for 16 h and calcined at 673 K for 4 h. Fe/ZnTiAl and Ti/ZnFeAl catalysts were also prepared by wet impregnation of the hydrotalcites with Fe<sup>3+</sup> and Ti<sup>3+</sup> solutions (5 wt.%) [7].

Materials characterization was based on powder X-ray diffraction (PXRD), nitrogen adsorption at 77 K, and temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR). The photocatalytic behavior of the hydrotalcites under ultraviolet light was evaluated by measuring the concentration of diclofenac and salicylic acid in aqueous solutions. The catalytic tests were carried out using a MPDS-Basis system from UV-Consulting Peschl (Spain), with a PhotoLab Batch-L reactor of 1.0 dm<sup>3</sup> and a medium-pressure Hg lamp TQ 150Z1 (power 150 W). The aqueous solutions of the organic molecules, with a concentration between 0 and 50 μmol/dm<sup>3</sup>, was mixed in the reactor with the catalyst, with a concentration of 1.0 g<sub>catalyst</sub>/dm<sup>3</sup>, under the UV radiation. The whole process was carried out in a photon cabinet.

### 3. Results and discussion

The uncalcined hydrotalcite samples have a typical hydrotalcite structure with a high crystallinity (see Figure 1, JCPDS file 14-0191); after calcination the presence of ZnO, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> or Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is found. The nitrogen adsorption isotherms are mainly of type II in the Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT) classification. After nitrogen desorption, the H3 and H4-type hysteresis loops observed can be related to materials comprising non-rigid aggregates of plate-like particles. In the case of the samples dried and degassed at 473 K, the specific surface areas range from 78 to 199 m<sup>2</sup>/g, being Zn<sub>6</sub>Al<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub> the sample that showed the highest value. After thermal treatment, the specific surface areas decrease up to 95 m<sup>2</sup>/g in the case of Zn<sub>6</sub>Al<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>, which can be related to the presence of amorphous mixed oxides.

The disappearance of diclofenac and salicylic acid in the aqueous solutions under UV radiation with the reaction time makes it possible to compare the efficiency of the catalysts synthesized. The results obtained show that when the Fe is supported on the ZnTiAl structure, the catalysts are more active for low concentrations of organic molecules, 5 μmol/dm<sup>3</sup>. Considering the unsupported catalysts, Zn<sub>6</sub>Al<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.5</sub> produces the greatest degradation when increasing the concentration of the organic molecule (see Figure 2). This same behavior is observed when the hydrotalcite Zn<sub>6</sub>Al<sub>1.33</sub>Fe<sub>0.66</sub> is synthesized.



**Figure 1.** PXRD for the ZnTiAl hydrotalcites.

**Figure 2.** Comparison of the degradation of diclofenac and salicylic acid with the type of catalyst at a time of 120 min.

### Acknowledgements

The authors are grateful for financial support from the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness (AEI/MINECO), the European Regional Development Fund (ERDF) through project MAT2016-78863-C2-R. LS thanks UPNA for a pre-doctoral grant. AG also thanks Santander Bank for funding through the Research Intensification Program.

### References

1. A. Gil, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 8852-8857.
2. A. Gil, Environ. Eng. Sci. 24 (2007) 1234-1244.
3. A. Gil, S.A. Korili, Chem. Eng. J. 289 (2016) 74-84, 2016.
4. A. Gil, S. Albeniz, S.A. Korili, Chem. Eng. J. 251 (2014) 43-50.
5. A. Gil, E. Arrieta, M.A. Vicente, S.A. Korili, Chem. Eng. J. 334 (2018) 1341-1350.
6. A. Gil, E. Arrieta, M.A. Vicente, S.A. Korili, ACS Omega 3 (2018) 18275-18284.
7. L. Santamaria, M.A. Vicente, S.A. Korili, A. Gil, Environ. Technol. (in press).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.057

## Efecto sinérgico de pH y presencia de potasio en la condensación aldólica de furfural y ciclopentanona en un reactor de lecho fijo

Jennifer Cueto, Laura Faba, Eva Díaz\*, Salvador Ordóñez

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Oviedo, España

\*Autor principal: diazfeva@uniovi.es

### 1. Introducción

La valorización de biomasa lignocelulósica constituye la principal alternativa renovable para la obtención de combustibles líquidos<sup>1</sup>. Para ello, es necesario aumentar el tamaño de la cadena carbonosa de las moléculas plataforma, requiriendo reacciones de condensación aldólica. Esta reacción ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años, pero, a excepción de un estudio de Kikhtyanin<sup>2</sup>, todos se han realizado en reactores discontinuos. El siguiente paso requerido, previo a su escalado, es el estudio en continuo, de cara a optimizar el proceso en términos de actividad y estabilidad. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en un reactor de lecho fijo, para la condensación de furfural (FFL) y ciclopentanona (CPO). En este trabajo, se parte de las condiciones optimizadas previamente en un estudio en discontinuo, en el que se ha abordado el equilibrio entre actividad catalítica (requiere agua) y solubilidad de los aductos, proponiendo un sistema bifásico etanol/agua<sup>3</sup>.

### 2. Experimental

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 6 cm de longitud y ½ " de diámetro interno, sumergido en un baño para mantener una temperatura de 323 K. El lecho catalítico está formado por 0.5 g de Mg-Zr (250-355 μm), situando bolas de vidrio a entrada y salida, para evitar caminos preferenciales. Se alimenta 1 mL·min<sup>-1</sup> de una disolución al 5 % en peso de FFL y CPO en una mezcla de etanol/agua (2:1 v/v). Los resultados se analizan mediante GC-FID. El método de preparación del catalizador, así como la relación entre reactivos y el pH de la disolución se variará para optimizar la actividad catalítica y prevenir la desactivación.

### 3. Resultados y discusión

Inicialmente, se llevó a cabo la identificación de la relación óptima de reactivos, analizando los perfiles temporales de reacciones desde 15:1 a 1:15 (CPO/FFL). Se determina como óptima la relación 10:1, maximizando la producción de C10 y evitando la formación del segundo aducto (C15) para minimizar la desactivación por deposición de sólidos. A mayores relaciones CPO/FFL, el catalizador pierde actividad, ya que la CPO adsorbida evita el acceso del FFL a los centros activos del catalizador. En las condiciones 10:1, se obtiene un perfil de C10 decreciente con el tiempo, llegando a un rendimiento estacionario de un 4 % (perfil blanco de la Fig.1). Los resultados a tiempos iniciales (rendimiento cercano al 30 % a C10) se observa un marcado descenso del balance al carbono (34 %), sugiriendo una fuerte influencia de procesos de adsorción. Esta conclusión motiva el estudio de la influencia del pH, introduciendo KHCO<sub>3</sub> en la alimentación para obtener disoluciones a pH 4.75 (natural), 7, 8 y 9. La progresión del balance al carbono en los tiempos iniciales (tras 10 min), 34, 66.4, 88.2, 70.5 %, corroboran la fuerte dependencia del pH de reacción y sugieren que la adsorción está más desfavorecida al trabajar a pH 8. En estas condiciones, se obtiene un perfil estable, con un rendimiento promedio del 17 % al C10 y un balance al carbono superior al 90 % (serie roja, Fig. 1).

La mejora observada, tanto en actividad como en selectividad, puede ser debida al pH de la reacción (coincidente con el punto isoeléctrico del catalizador, es decir, condiciones en las que la carga neta en la

superficie es 0) y/o a un efecto promotor o estabilizador de los iones de la sal tampón. Para identificar la causa, la reacción se lleva a cabo al mismo pH pero utilizando NaOH, KOH y NaHCO<sub>3</sub> como bases añadidas. En todos los casos se produce una clara desactivación desde tiempos iniciales, tal y como se muestra, a modo de ejemplo en la Fig. 1 (serie amarilla), concluyendo que, tanto el potasio como el anión bicarbonato, influyen positiva y sinérgicamente en el proceso. El bicarbonato está directamente relacionado con la estabilidad del pH a lo largo de la reacción, parámetro que desciende por debajo de 6.5 si se trabaja con hidróxidos, al no tener efecto tampón. Por tanto, al descender del punto isoeléctrico se favorece nuevamente la adsorción y la desactivación.

El descenso del pH puede promover también la lixiviación parcial del catalizador, afectando a la actividad del mismo. Para corroborar esta hipótesis, el líquido tras reacción se analizó por ICP-MS, observándose una clara lixiviación del Mg a pH 4.75 (524 ppm) que se ve reducida a 839 y 688 ppb al trabajar a pH 8 con NaHCO<sub>3</sub> y KHCO<sub>3</sub>, respectivamente. A la esperada mejoría debida al pH, se añade un efecto estabilizante del ion K<sup>+</sup>. Esta estabilización se produce gracias a un intercambio superficial de los iones remanentes de Na<sup>+</sup>, provenientes del proceso de preparación del catalizador, por iones K<sup>+</sup>, tal y como se comprueba con la evolución de la concentración de este último en la fase líquida.

Estos resultados promueven la modificación del método de preparación de catalizador, utilizando KOH como agente precipitante de los precursores, en vez de NaOH (base hasta ahora utilizada para la fase de precipitación<sup>3</sup>). Este catalizador se identifica como Mg-Zr\*. Para identificar si el efecto del K<sup>+</sup> involucra únicamente a un intercambio iónico en superficie o a la introducción de este catión en la totalidad de la estructura catalítica, la actividad catalítica del Mg-Zr\* utilizando NaHCO<sub>3</sub> para fijar el pH 8 del medio se compara con los resultados anteriores (Fig. 1, serie azul). Se observa una mejoría en la estabilidad actividad catalítica respecto al perfil obtenido con el Mg-Zr sin modificar. Durante las primeras 3 h de reacción, el perfil obtenido con el Mg-Zr\* es comparable al del Mg-Zr con KHCO<sub>3</sub> en el medio. Sin embargo, tras este periodo, el catalizador preparado con KOH sufre desactivación parcial, alcanzando concentraciones estacionarias de 22 mmol·L<sup>-1</sup>. Este valor es notablemente inferior al obtenido en las condiciones óptimas (descenso en el rendimiento a C10 del 40 %), concluyendo que el papel del K<sup>+</sup> se concentra en la estabilización superficial y no en la conformación estructural del catalizador en su conjunto. Esto justifica que, debido a la presencia del NaHCO<sub>3</sub> en el medio, se produzca una desactivación parcial cuando parte de los cationes K<sup>+</sup> se intercambian con los iones Na<sup>+</sup> del medio.

#### 4. Conclusiones

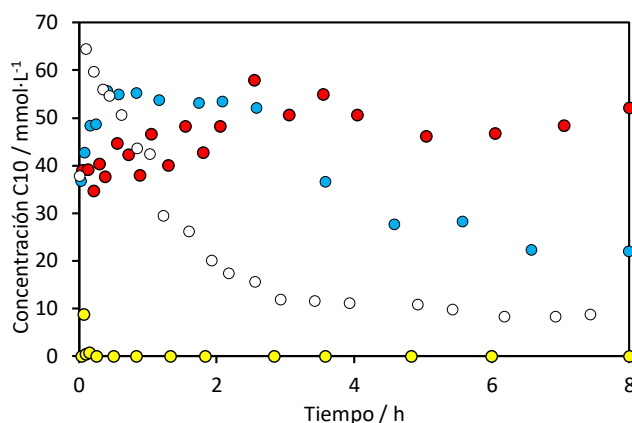
La relación óptima de reactivos (CPO/FFL=10:1), y un pH próximo al punto isoeléctrico del catalizador ajustado con una disolución tampón de KHCO<sub>3</sub>, permite llevar a cabo la condensación aldólica en continuo con una elevada actividad y estabilidad (94 % de conversión de FFL, 98 % de balance al carbono y rendimiento estable a C10 superior al 17 %). En estos resultados, el papel estabilizante del K<sup>+</sup> en superficie es crítico.

#### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer la financiación por parte del proyecto CTQ2017-89443-C3-2-R.

#### Referencias

1. M. Stocker, *Angew. Chem Int. Edit.* 47 (2008) 9200-9211.
2. O. Kikhtyanin, L. Hora, D. Kubicka, *Catal. Commun.* 58 (2015) 89-92.
3. J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93 (2018) 1563-1571.



**Figura 1.** Evolución temporal del producto C10 en función de las condiciones de operación. Datos correspondientes a: (o) Mg-Zr, pH 4.75; (●) Mg-Zr, pH 8 con KHCO<sub>3</sub>; (●) Mg-Zr pH 8 con NaHCO<sub>3</sub>; (●) Mg-Zr\* pH 8 con NaHCO<sub>3</sub>

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.058

## Reformado en fase líquida de derivados de la biomasa con Pt/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Influencia de las variables de operación en la producción de hidrógeno

**A.J. Reynoso<sup>1</sup>, J.L. Ayastuy<sup>1\*</sup>, A. Morales-Marín<sup>1</sup>, U. Iriarte-Velasco<sup>2</sup>, M.A. Gutiérrez-Ortiz<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, Leioa, España

<sup>2</sup> Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Farmacia, UPV/EHU, Vitoria-Gasteiz, España

\*[jose Luis.ayastuy@ehu.eus](mailto:jose Luis.ayastuy@ehu.eus)

### 1. Introducción

En el contexto actual del aumento de la demanda de energía y la lucha contra el cambio climático, la biomasa se presenta como una fuente renovable de energía capaz de producir combustibles con balance neutro de carbono. Los compuestos oxigenados que surgen del tratamiento primario de la biomasa pueden utilizarse para la síntesis de hidrógeno (1). El uso de hidrógeno, un combustible limpio, es una alternativa prometedora para vehículos de motor y como fuente de energía y calor para las industrias. El reformado en fase líquida (APR) es un proceso catalítico que se realiza a temperaturas y presiones moderadas, que permite la producción de hidrógeno con bajo contenido de CO a partir de una materia prima orgánica (2).

En trabajos previos (3) se demostró la capacidad de los catalizadores basados en cobalto para la producción de hidrógeno por reformado en fase líquida de glicerol. La adición de platino, además, aportó una elevada estabilidad durante la actividad catalítica. En este trabajo se prepara y caracteriza un catalizador basado en Co, Al y Pt, y se estudia el efecto de diversas variables de operación en su comportamiento catalítico en el reformado acuoso de derivados de la biomasa con distinto contenido en carbono.

### 2. Experimental

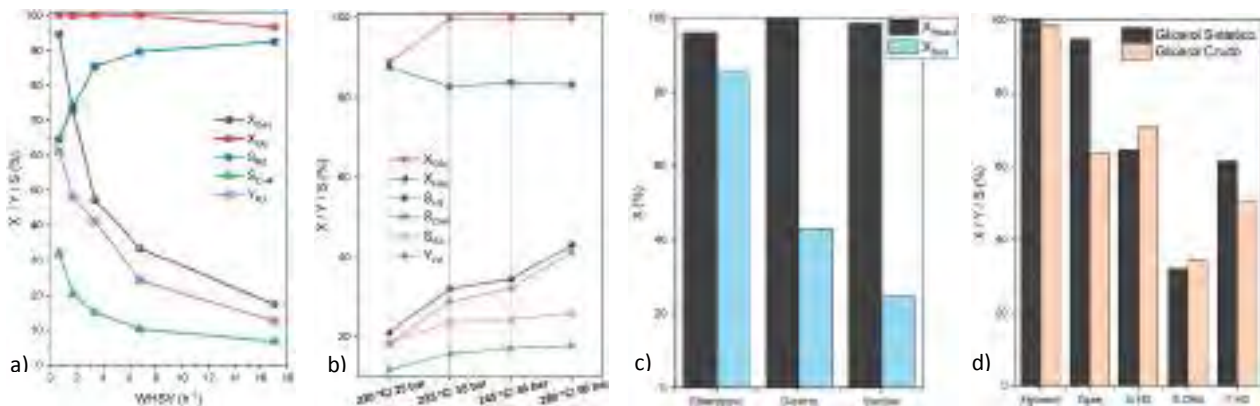
El catalizador (0.3Pt-CoAl) se ha sintetizado en dos etapas: (i) síntesis de aluminato de cobalto (Co/Al=0.625) por coprecipitación; (ii) impregnación de Pt (0,3% en peso). El catalizador ha sido caracterizado en fresco, tras reducción, y tras uso en reacción mediante diversas técnicas, tales como ICP, fisisorción de N<sub>2</sub>, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, TPD-NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>, Raman y quimisorción de H<sub>2</sub>.

Los ensayos catalíticos de actividad en APR se han realizado en un reactor tubular de lecho fijo, de flujo ascendente. Se han tratado disoluciones acuosas al 10% de glicerol (puro o crudo), etilenglicol o sorbitol. Para el glicerol puro, se han variado parámetros tales como temperatura/presión, la concentración de glicerol (5-20% m/m) y la velocidad espacial (WHSV= 0,68-17,0 h<sup>-1</sup>). Antes de reacción el catalizador se reduce in situ bajo un flujo de 10%H<sub>2</sub>/He a 600 °C, durante 2 h. La composición (en base seca) de la corriente gas se analizó con GC en línea. El producto líquido se analizó por GC/MS y HPLC equipado con detector IR. La conversión de carbón a gas se calculó mediante análisis TOC.

### 3. Resultados y discusión

El análisis de ICP indica un contenido real de Pt del 0,29%, y una relación molar Co/Al=0.634. El catalizador calcinado presenta características texturales de un sólido mesoporoso. Los difractogramas de la muestra calcinada presentan los picos característicos del aluminato de cobalto. Sin embargo, no hay evidencia de picos de especies de Pt en ninguno de sus estados, lo que sugiere una alta dispersión de este metal.

El análisis de la reducibilidad, llevado a cabo por H<sub>2</sub>-TPR, presenta un consumo de H<sub>2</sub> a temperaturas inferiores a 200 °C, atribuible a la reducción especies oxidadas de Pt. No obstante, el consumo de H<sub>2</sub> de este pico es mayor al teórico para la reducción de PtOx, lo que sugiere que también se reducen parcialmente especies de cobalto (Co<sup>3+</sup> a Co<sup>2+</sup>) cercano al platino, debido al derramamiento de H<sub>2</sub> generado por el Pt.



**Figura 1.** Influencia de a) WHSV (260 °C/ 50 bar; 10 %m/m glicerol) b) temperatura y presión (WHSV= 6.8 h<sup>-1</sup>; 10 %m/m glicerol) c) reactivo utilizado (260 °C/ 50 bar; WHSV= 6.8 h<sup>-1</sup>; 10 %m/m reactante) y d) glicerol crudo (260 °C/ 50 bar; WHSV= 0.68 h<sup>-1</sup>; 10 %m/m glicerol) en los resultados globales.

El catalizador 0.3Pt-CoAl ofrece alta conversión del reactivo, en todas las condiciones estudiadas. Con el aumento de la velocidad espacial (Fig. 1a) disminuye notablemente la cantidad de gas producido y, por tanto, el rendimiento de H<sub>2</sub>, y se producen más productos líquidos resultantes de la deshidratación directa del glicerol. Para una misma velocidad espacial, el aumento de la temperatura y presión (Fig. 1b) conlleva un ligero aumento de la conversión de glicerol y conversión a gas. Además, en condiciones más severas, aumenta la selectividad a metano y a otros alcanos.

En el APR de otras moléculas (260 °C, 50 bar, 10 %m/m y WHSV= 6.8 h<sup>-1</sup>) se obtiene menos gas cuanto más compleja es la molécula reactante (Fig. 1c), aunque la conversión del reactivo es siempre superior al 96%.

Cuando se alimenta glicerol crudo (Fig. 1d), la conversión a gas es bastante inferior al obtenido con glicerol puro (63,7%). Sin embargo, tanto la conversión de glicerol (>98% después de 3 h) como la selectividad a H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> son similares a las obtenidas con el glicerol sintético.

#### 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos evidencian la gran influencia de la velocidad espacial y el número de moléculas de C del reactivo sobre su conversión a gas. El rendimiento a H<sub>2</sub> sigue la misma tendencia presentada por la conversión a gas. La conversión total del reactivo muestra menos dependencia de la complejidad del reactivo, aunque sí se ve afectada por la temperatura/presión y la velocidad espacial. Es digno de resaltar la alta conversión a gas y de glicerol obtenido con el glicerol crudo.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero proporcionado por el Ministerio de Economía y Competitividad (ENE2016-74850-R) y al soporte técnico de SGIker (UPV/EHU).

#### Referencias

1. Y. Wei, et al, Journal of Sustainable Bioenergy Systems 4 (2014), 113-127.
2. R. Cortright, R. Davda, J. Dumesic, Nature 418 (6901) (2002), 964-976.
3. A.J. Reynoso, J.L. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M.A. Gutierrez-Ortiz, Applied Catalysis B: Environmental 239 (2018), 86-101.

Córdoba, 24 – 26 Junio 2019

O.059

## Valorización de huesos de aceituna para la obtención de furfural en presencia de $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaCl}_2$

I. Fúnez Núñez<sup>1,\*</sup>, C. García Sancho<sup>1</sup>, Juan Antonio Cecilia<sup>1</sup>, R. Moreno Tost<sup>1</sup>, Luis Serrano Cantador<sup>2</sup>, P. Maireles Torres<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Campus Universitario de Rabanales, Edificio Marie Curie (C3), Universidad de Córdoba, Ctra. (a) de Madrid, km 396, 14071-Córdoba.

\*Autor principal: inmaf@uma.es

### 1. Introducción

En la actualidad, se considera que la biomasa lignocelulósica es una materia prima sostenible muy prometedora, ya que es la única fuente de carbono renovable que no compite con la cadena alimentaria. A partir de ella puede obtenerse energía, así como combustibles y productos químicos de alto valor añadido como el furfural, el cual ha sido identificado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) como una de las 12 moléculas plataforma con mayor relevancia<sup>1-4</sup>. Así, el furfural es un precursor muy versátil para sintetizar una gran variedad de productos químicos, como el alcohol furfurílico o el ácido furoico, entre otros productos de interés<sup>5</sup>. Actualmente, el furfural se produce principalmente mediante hidrólisis ácida de la hemicelulosa, uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica, formada mayoritariamente por unidades de pentosas como la xilosa, cuya posterior deshidratación en presencia de un catalizador ácido conduce a furfural.

En el presente trabajo se pretende la obtención de furfural a partir de licores ricos en carbohidratos procedentes de residuos lignocelulósicos, más concretamente, de huesos de aceituna. Con este fin se ha evaluado el comportamiento catalítico de una  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesoporosa como catalizador sólido ácido, como alternativa al uso de ácidos minerales convencionales, y además, también se ha estudiado el efecto de la adición de sales inorgánicas como el  $\text{CaCl}_2$  para mejorar el rendimiento a furfural<sup>6,7</sup>.

### 2. Experimental

Los licores ricos en azúcares procedentes de los huesos de aceituna se prepararon en un reactor de 2 L con agitación continua y termostatzado, usando agua como disolvente con una relación másica sólido:líquido de 1:10, en un intervalo de temperaturas entre 160 °C y 200 °C, con tiempos que oscilaron entre 30 y 75 minutos. Posteriormente, se procedió a cuantificar la concentración de xilosa presente en estos licores mediante HPLC (Tabla 1).

La deshidratación catalítica de las pentosas presentes en dichos licores, principalmente D-xilosa, a furfural se llevó a cabo en reactores tipo batch de vidrio (Ace, 15 mL de capacidad). En un procedimiento típico, se mezclaron 50 mg de catalizador ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y 1,5 mL del licor procedente de huesos de aceituna, y se añadieron 3,5 mL de tolueno como disolvente apolar, para que actuase como agente extractor del furfural de la fase acuosa, y así disminuir las pérdidas de rendimiento asociadas a reacciones secundarias y a la formación de huminas. Asimismo, con el fin de minimizar estas reacciones no deseadas, se ha estudiado la adición de  $\text{CaCl}_2$  al medio de reacción (0.65 g  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  dis. acuosa). Antes del comienzo de la reacción, los reactores se purgaron con  $\text{N}_2$ , y la reacción se llevó a cabo en un bloque de aluminio termostatzado y bajo agitación magnética, a 150 °C. Los productos de reacción se determinaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

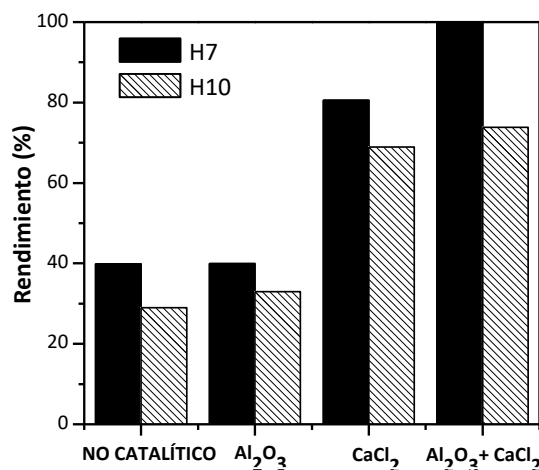
### 3. Resultados y discusión

En primer lugar, se han obtenido diferentes licores ricos en carbohidratos a partir de huesos de aceituna llevando a cabo la hidrólisis de dichos huesos a distintas temperaturas y tiempos de operación, con el fin de conocer en qué condiciones experimentales la concentración de xilosa es máxima (Tabla 1). Como puede observarse, los dos licores con mayor contenido en xilosa son H7 (180 °C, 60 minutos) y H10 (190 °C, 45 minutos), los cuáles se han empleado posteriormente como fuente de furfural.

Con respecto al catalizador empleado en la reacción, se trata de una  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesoporosa comercial, cuyas propiedades ácidas ( $478 \mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y texturales ( $S_{\text{BET}}=158 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $d_p=4.7 \text{ nm}$ ) son características de sólidos ácidos mesoporosos. Sin embargo, la presencia de este catalizador apenas mejora el rendimiento en furfural con respecto al proceso no catalítico (Figura 1). Debe considerarse que a la temperatura de reacción, 150 °C, posiblemente continúa teniendo lugar la hidrólisis de la hemicelulosa que no llegó a hidrolizarse en el tratamiento previo para obtener los licores. A continuación, la reacción de deshidratación se ha realizado en presencia de  $\text{CaCl}_2$ , donde se observa un aumento en el rendimiento en furfural, siendo máximo cuando se usan de forma conjunta  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  (100% y 74% para H7 y H10, respectivamente). Asimismo, el mayor rendimiento en el caso de H7 puede explicarse por el uso de una mayor temperatura de tratamiento para la obtención de este último licor, como podría inferirse de las mayores concentraciones detectadas de otros productos como ácido fórmico, ácido acético y HMF que podrían fomentar las reacciones secundarias del furfural y, por tanto, disminuir su rendimiento.

**Tabla 1.** Condiciones experimentales para la obtención de los distintos licores procedentes de huesos de aceituna y su concentración de xilosa.

LICOR	T (°C)	t (min)	$\mu\text{moles}_{\text{XILOSA}} \cdot \text{mL}^{-1}$
H1	160	30	0.8
H2	160	45	2
H3	160	60	4
H4	160	75	6.8
H5	180	30	24.2
H6	180	45	84.6
H7	180	60	111.6
H8	180	75	91.2
H9	190	30	97.6
H10	190	45	109.8
H11	190	60	13.4
H12	190	75	23.8
H13	200	30	19.2
H14	200	45	20.4
H15	200	60	7.8
H16	200	75	3



**Figura 1.** Rendimiento en furfural en presencia de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{CaCl}_2$  ( $0.65 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{aq. sol.}^{-1}$ ) para las disoluciones H7 y H10 procedentes de huesos de aceitunas (150 °C, 50 min y 50 mg de catalizador).

### 4. Conclusiones

La presencia de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  permite obtener un rendimiento en furfural del 100% usando licores procedentes de los huesos de aceituna como fuente de xilosa, obtenidos tras hidrólisis a 180 °C y 60 min.

### Referencias

1. M. Stocker, *Angew. Chem. Int. Edit.* 47 (2008) 9200-9211.
2. R. van Putten, J. van der Waal, E. de Jong, C. Rasrendra, H. Heeres, J. de Vries, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1499-1597.
3. D. Alonso, J. Bond, J. Dumesic, *Green Chem.* 12 (2010) 1493-1513.
4. T. Werpy and G. Peterson, *Top Value Added Chemicals from Biomass*, Pacific Northwestern National Laboratory, 1 (2004).
5. R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1144-1189.
6. C. Rasrendra, I. Makertihartha, S. Adisasmito, H. Heeres, *Top. Catal.* 53 (2010) 1241-1247.
7. C. Garcia-Sancho, I. Fúnez-Núñez, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, E. Pérez-Inestrosa, J.L.G. Fierro, P. Maireles-Torres, *Appl. Catal. B-Environ.* 206 (2017) 617-625.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.060

## Obtención de productos de elevado valor añadido a partir de fenol mediante un sistema catalítico tándem Ni Raney / Al-SBA-15 asistido por 2-propanol

**Alba M. García-Minguillán<sup>1\*</sup>, Laura Briones<sup>1</sup>, José M. Escola<sup>1</sup>, Juan A. Botas<sup>1</sup>, David P. Serrano<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, España

<sup>2</sup> Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía, Móstoles, Madrid, España

\*e-mail: [alba.garciaminguillan@urjc.es](mailto:alba.garciaminguillan@urjc.es)

### 1. Introducción

La biomasa procedente de residuos agrícolas y forestales es una potencial fuente renovable de productos químicos. El proceso de pirólisis de biomasa es más competitivo que las tecnologías de conversión basadas en gasificación o en procesos de fermentación<sup>1</sup>. Sin embargo, el producto obtenido (bio-oil) ha de someterse posteriormente a procesos de valorización para obtener productos de interés.

El tratamiento más habitual para mejorar las propiedades del bio-oil es la hidrodeshidrogenación (HDO) a temperaturas moderadas y altas presiones de hidrógeno, lo que lo convierte en un proceso de elevado coste, provocando además la transformación en hidrocarburos de una gran parte de los productos oxigenados con posibles aplicaciones comerciales<sup>2</sup>. Para salvar estos inconvenientes, Wang y Rinaldi<sup>3</sup> demostraron que puede llevarse a cabo la deshidroxilación de los compuestos fenólicos a temperaturas moderadas y presión autógena mediante un complejo sistema tándem de reacciones utilizando 2-propanol como agente de transferencia de hidrógeno y una combinación de Níquel Raney y Zeolita Beta como catalizadores. En el caso del fenol, este proceso da lugar a benceno como producto, principalmente.

En el presente trabajo se demuestra que el uso de un material mesoestructurado tipo Al-SBA-15, de elevada área superficial y con acidez de tipo Lewis en sustitución de la zeolita Beta, permite modificar el mecanismo de la reacción y, por tanto, la mezcla de productos resultantes, provocando la formación de diferentes alquilfenoles de elevado valor industrial como m-cresol (utilizado principalmente en la fabricación de insecticidas), 2-ciclohexilfenol (usado en la fabricación de tintes, resinas y biocidas) y 2,6-diisopropilfenol (usado como anestésico).

### 2. Experimental

Las reacciones se llevaron a cabo en presencia de dos catalizadores. Como fase metálica se utilizó Ni Raney<sup>®</sup> 2800 en suspensión acuosa (Aldrich), y como catalizador ácido, se empleó un material mesoestructurado Al-SBA-15 con una relación molar Si/Al de 30.

El material Al-SBA-15 fue sintetizado de acuerdo con el procedimiento publicado por Yue y col.<sup>4</sup> utilizando isopropóxido de aluminio (IPA) y tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuentes de aluminio y silicio, respectivamente, Pluronic<sup>®</sup> P-123 como surfactante, ácido clorhídrico y agua destilada. El sólido así obtenido se calcinó a 550 °C para eliminar el surfactante, caracterizándose mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, desorción térmica programada de amoníaco, espectroscopía de emisión atómica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y resonancia magnética nuclear de aluminio.

Para la realización de los tests catalíticos, se emplearon 2 mmol de fenol (99 %, Aldrich), 3 mmol de 2-propanol (99,5 %, Sigma-Aldrich), 7 mL de n-dodecano como disolvente ( $\geq$  99 %, Sigma-Aldrich), 500 mg de Ni Raney y 185 mg de Al-SBA-15. Las reacciones se llevaron a cabo en reactores de vidrio calentados mediante un baño de silicona, con una duración de 4 horas y a temperaturas de 125, 150 y 175 °C. Los productos líquidos se identificaron mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas BRUKER SCION 436-GC y se cuantificaron con un cromatógrafo BRUKER 456-GC equipado con una columna capilar HP-INNOWax de polietilenglicol.

### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra la conversión de fenol y las selectividades a los distintos productos que se obtienen con el sistema tándem Ni Raney / Al-SBA-15 a diferentes temperaturas utilizando 2-propanol como agente de transferencia de hidrógeno. La conversión aumenta con la temperatura, desde un 38 % a 125 °C hasta alcanzar un 63 % a 175 °C. Se observan sensibles diferencias en las selectividades a productos en función de la temperatura. A 125 °C, el producto mayoritario es ciclohexeno, a 150 °C es benceno y a 175 °C, son alquilfenoles. La distribución de productos obtenida a 125 y 150 °C se corresponde con el mecanismo descrito por Wang y Rinaldi<sup>3</sup>. Según estos autores, la molécula de fenol es inicialmente hidrogenada a ciclohexanol (etapa 1) por el catalizador de Ni Raney, seguido por su deshidratación a ciclohexeno sobre el catalizador ácido (etapa 2). Finalmente, el ciclohexeno así formado se deshidrogena sobre el sistema de Ni Raney para dar lugar a benceno (etapa 3). En los resultados presentados en este trabajo, dicho mecanismo tiene lugar parcialmente a 125 °C, mientras que a 150 °C ocurre en mayor extensión. Sin embargo, a 175 °C se produce un cambio notable en la distribución de productos, apareciendo diferentes alquilfenoles en elevada proporción (m-cresol, diisopropilfenoles y ciclohexilfenoles), que poseen importantes aplicaciones comerciales. Estos productos derivan de reacciones de alquilación del fenol con 2-propanol y ciclohexeno catalizadas por el material Al-SBA-15. Dichas reacciones se encuentran favorecidas por la presencia en el catalizador Al-SBA-15 de mesoporos uniformes, dotándole de una elevada accesibilidad ( $S_{\text{BET}} = 839 \text{ m}^2/\text{g}$ ), así como por su acidez de fuerza media, fundamentalmente de tipo Lewis ( $T_{\text{max}} \text{ desorción amoniaco} = 245 \text{ °C}$ ; acidez total = 0,193 meq/g).

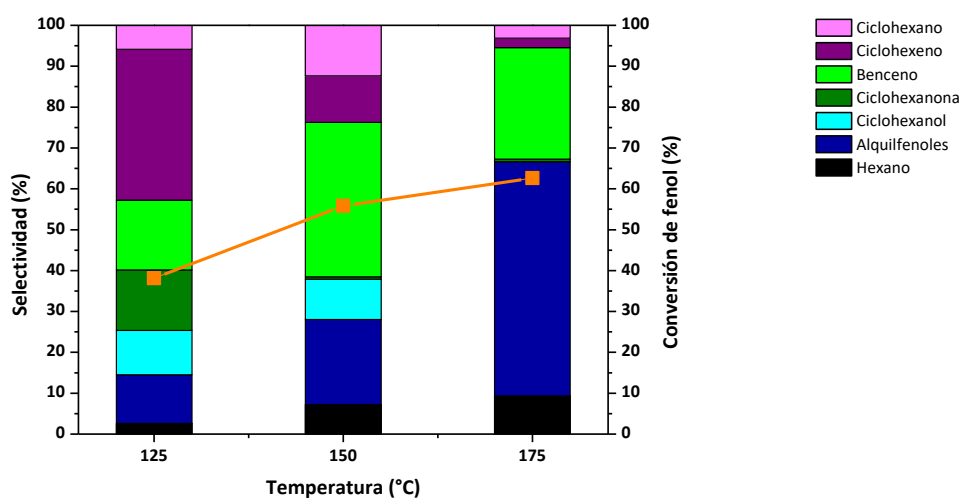


Figura 1. Conversión de fenol y selectividad a diferentes temperaturas con Ni Raney / Al-SBA-15.

### 4. Conclusiones

El sistema tándem Ni Raney / Al-SBA-15 permite obtener diferentes tipos de compuestos de elevado valor añadido a partir de fenol en presencia de isopropanol como agente de transferencia de hidrógeno. A bajas temperaturas (125-150 °C), el sistema conduce a ciclohexeno y benceno como productos principales. En cambio, a mayores temperaturas (175 °C) se producen alquilfenoles de interés comercial, procedentes de reacciones de alquilación favorecidas por la elevada accesibilidad y acidez media del catalizador Al-SBA-15.

### Referencias

1. T.P. Vispute, H. Zhang, A. Sanna, R. Xiao, G.W. Huber, *Science* 330 (2010) 1222-1227.
2. *Breaking the Chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbon Biorefineries*. University of Massachusetts Amherst, National Science Foundation. Chemical, Bioengineering, Environmental, Transport System Division. G.W. Huber (Ed.), Washington D.C., 2008.
3. X. Wang, R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 11499-11503.
4. Y. Yue, A. Gédéon, J.L. Bonardet, N. Melosh, J.B. D'Espinoza, J. Fraissar, *Chem. Commun.* 19 (1999) 1967-1968.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.061

## Nanopartículas de Cu, Ag y Cu-Ag soportadas en grafito empleadas como catalizadores en la reacción de deshidrogenación de etanol.

**J.M. Conesa<sup>1\*</sup>, M.V. Morales<sup>1</sup>, C. López-Olmos<sup>1</sup>, A. Guerrero Ruiz<sup>2</sup>, I. Rodríguez-Ramos<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco-Madrid, España

<sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias UNED, Madrid, España

\*Autor principal: [jm.conesa@csic.es](mailto:jm.conesa@csic.es)

### 1. Introducción

Los catalizadores basados en cobre son ampliamente utilizados en reacciones de deshidrogenación selectiva, principalmente, debido a su bajo coste en comparación con los típicos catalizadores basados en metales nobles. Para este fin se aprovecha la capacidad que tiene el Cu para deshidrogenar los alcoholes sin producir las rupturas de enlaces C-C. Además hay que considerar las propiedades del soporte en el que se encuentran las nanopartículas de Cu (NPsCu). Así, los soportes con características ácido-base pueden dar lugar a reacciones secundarias, lo que se traduce en pérdidas de selectividad<sup>1</sup>. Asimismo la interacción de las NPsCu con el soporte debe ser suficientemente fuerte para estabilizar dichas NPs, sin llegar a formar estructuras químicas muy estables y por tanto inactivas como catalizadores. Por otra parte, para evitar la desactivación por sinterización se puede añadir un segundo metal, por ejemplo plata<sup>2</sup>, con el fin de aumentar la temperatura Tamman del bimetalico y/o producir modificaciones en las propiedades electrónicas de las nuevas NPsCu-Ag.

### 2. Experimental

Se han sintetizado tres catalizadores bimetalicos de Cu-Ag (con relaciones Cu/Ag: 6.8; 2.5 y 1.1, nombrados como 1Ag4Cu, 2Ag3Cu y 3Ag2Cu, respectivamente) soportados en grafito de alta superficie (HSAG300-Timcal), así como sus equivalentes monometalicos (5Ag, 5Cu). Todos ellos utilizando como precursores sus correspondientes nitratos. La síntesis se llevó a cabo por el método de impregnación, o coimpregnación en su caso, a humedad incipiente de la cantidad correspondiente de disolución ajustada a pH=1 mediante la adición de HNO<sub>3</sub>. A efectos comparativos se sintetizaron otros dos materiales denominados Ag<sub>naturalpH</sub>/HSAG, impregnado con disolución acuosa sin modificar el pH, y Ag<sub>TiII</sub>/HSAG sintetizado por adsorción en disolución acuosa del complejo amoniacal Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>. Previamente a su estudio en reacción, los catalizadores se redujeron in situ, en atmósfera de H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/He 10:90 vol.) a 573K durante 1h. Las propiedades texturales, estructurales, morfológicas y superficiales de los materiales, tanto frescos como después de reacción, se caracterizaron mediante determinaciones de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas (TGA-Ms), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los ensayos catalíticos de deshidrogenación de etanol se llevaron a cabo en reactor de lecho fijo (d.i.=9mm) en flujo continuo alimentándose 5μL/min de etanol, utilizando helio como gas de arrastre (25mL/min). La masa de catalizador (15-500mg) se ajustó en cada caso para trabajar en régimen de isoconversión, en condiciones diferenciales. Los productos de reacción se han analizado mediante un cromatógrafo de gases conectado en línea a la salida del reactor. Los test catalíticos se han replicado para asegurar su reproducibilidad, así como se ha verificado el control cinético de la reacción en las condiciones de operación utilizadas, es decir ausencia de limitaciones difusionales externas o internas.

### 3. Resultados y discusión

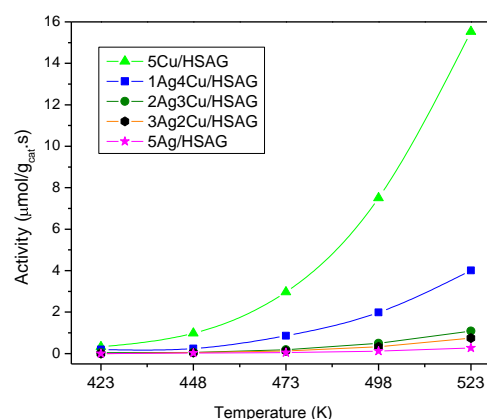
A partir de los análisis por TGA-Ms de los catalizadores se comprueba que el tratamiento de reducción utilizado es adecuado para la descomposición total de los precursores nitrato, y se verifica el contenido en

metal de los materiales sintetizados. En la Tabla 1 se muestra un resumen de los parámetros estructurales obtenidos para los diferentes materiales. Como se puede observar la adición de Cu genera una ligera disminución en las áreas superficiales de los materiales con respecto al soporte. Tanto por DRX, como tras el conteo de partículas por TEM, se observa una disminución en los tamaños medios de las nanopartículas (NPs) metálicas en los catalizadores bimetalicos, independientemente de la cantidad de Ag incorporada. La síntesis de NPs de plata resulta compleja, especialmente con soportes carbonosos<sup>3</sup>, pero con el método de síntesis a partir de una acidificación de la disolución se consigue la formación de nanopartículas de Ag. En la Figura 1 se muestran las actividades iniciales expresadas por gramo de catalizador a diferentes temperaturas de reacción. Todos los catalizadores son completamente selectivos hacia acetaldehído; aunque la actividad específica de 5Cu/HSAG fue considerablemente mayor que con el catalizador monometálico de Ag, o los bimetalicos Cu-Ag. Mediante el análisis por XPS no se puede inferir un efecto electrónico de la Ag sobre el Cu, sino más bien un bloqueo superficial que explicaría la disminución observada en los valores de actividad catalítica expresada como TOF.

**Tabla 1.** Propiedades texturales y estructurales del soporte y de las muestras reducidas.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diámetro de mesoporo (BJH)	$d_{\text{p}}$ medio DRX (nm)	$d_{\text{p}}$ medio TEM (nm)
HSAG	302	0.40	6.9	-	-
5Ag/HSAG	300	0.43	7.5	8.2	7.4
5Ag <sub>TiI</sub> /HSAG	316	0.43	6.9	55*	-
3Ag2Cu/HSAG	228	0.33	7.4	n.d.*	4.5
2Ag3Cu/HSAG	231	0.36	7.5	n.d.	4.7
1Ag4Cu/HSAG	230	0.35	7.4	n.d.	3.9
5Cu/HSAG	221	0.34	7.5	3.9	5.6

\* No detectado, por debajo del límite de detección



**Figura 1.** Actividad inicial por gramo de catalizador y por segundo frente a temperatura de reacción

Por otra parte, se estudió la estabilidad de los catalizadores durante su acción en la reacción. Todos los catalizadores experimentan una desactivación apreciable en las condiciones estudiadas, llegándose tras 8 horas de reacción a una actividad en equilibrio disminuida un 35% con respecto a la inicial, similar en todos los casos. Si bien son numerosos los estudios DRX que afirman que la desactivación de los catalizadores de Cu y Ag en reacciones de deshidrogenación de alcoholes se produce por sinterización, en las condiciones del presente estudio se puede afirmar que se produce principalmente por el depósito de especies carbonosas, lo que se sustenta por los estudios de DRX, TEM, XPS y TGA-MS. Cabe destacar que estos catalizadores pueden ser regenerados mediante un sencillo tratamiento térmico en atmósfera de  $\text{H}_2$ .

#### 4. Conclusiones

Se ha optimizado un método sencillo para la síntesis de nanopartículas de Ag soportadas en grafito, que permite reducir, en el caso de los materiales bimetalicos, la migración de las NPs de Cu lo que conlleva la obtención de partículas más pequeñas. Aunque la selectividad en la reacción de deshidrogenación del etanol no se ve afectada por la adición de Ag, la actividad específica disminuye, presumiblemente por un bloqueo de los sitios superficiales de Cu. La desactivación observada durante la reacción está causada por la deposición de especies de carbón, lo que permite que mediante un tratamiento de regeneración sencillo se recupere la actividad de los catalizadores.

#### Referencias

1. J. Gong, H. Yue, Y. Zhao, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 13922-13925.
2. L. Zhao, L. Kong, C. Liu, Catal. Comm. 98 (2017) 1-4.
3. Y. Jia, G.P. Demopoulos, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 72-79.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.062

## Aumento de la actividad, estabilidad y tolerancia a las impurezas de H<sub>2</sub>S mediante el uso de CeO<sub>2</sub> como promotor en la metanación de CO<sub>2</sub>

**A. Alarcón\***, J. Guilera, T. Andreu

Materiales Avanzados para la Energía, Instituto de Investigación en Energía de Cataluña (IREC), Barcelona, España

\*[aalarcon@irec.cat](mailto:aalarcon@irec.cat)

### 1. Introducción

Los catalizadores más usados en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> son en base níquel (Ni) soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un inconveniente de estos catalizadores es su pérdida de actividad debido a los inevitables puntos calientes que aparecen en el reactor catalítico [1]. A altas temperaturas ( $\geq 500$  °C), la sinterización de las partículas metálicas, la deposición de material carbonoso; y, de acuerdo a la fuente de carbono utilizada, el envenenamiento por impurezas de H<sub>2</sub>S son los mecanismos de desactivación más frecuentes [2]. La modificación del soporte mediante la adición de promotores con propiedades rédox, como el óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>), es prometedor tanto para aumentar la actividad como para minimizar la desactivación a las altas temperaturas y en presencia de impurezas de azufre [3].

En este contexto, se pretende desarrollar un sistema catalítico basado en Ni-CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la metanación de CO<sub>2</sub>. Los tres componentes del sistema serán optimizados simultáneamente con el objetivo de diseñar un catalizador capaz de trabajar bajo las condiciones operacionales de los reactores micro-estructurados que hoy en día son implementados a nivel industrial.

### 2. Experimental

Los contenidos (wt. %) del sistema Ni-CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se optimizaron simultáneamente en un rango de 0-30% para la fase activa Ni, 0-30% para el promotor CeO<sub>2</sub> y 40-100% para el soporte de alumina. La síntesis se realizó por el método de impregnación húmeda empleado una solución acuosa de las sales precursoras de níquel [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] y cerio [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O] junto con las micro-esferas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d<sub>p</sub>=450-500  $\mu$ m). La fase acuosa se evaporó en un rotavapor y el material impregnado se calcinó a 450 °C (1 °C·min<sup>-1</sup>). Las propiedades físico-químicas y estructurales de los catalizadores frescos se analizaron usando las siguientes técnicas de caracterización: SEM-EDX, N<sub>2</sub>-Fisisorción, TEM, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, CO-Quimisorción and DRIFT. Los análisis del catalizador utilizado consistieron, además, de mediciones de TPO combinada con TG-DSC para evaluar la deposición de carbón y envenenamiento por H<sub>2</sub>S.

La metanación de CO<sub>2</sub> sobre los catalizadores se evaluaron en un reactor isoterma de laboratorio de lecho fijo, empleando 300 mg de catalizador y 3 g de SiC. Antes de la reacción, el catalizador se redujo a 500 °C durante 3 h (1 °C·min<sup>-1</sup>). La actividad catalítica se evaluó a bajas temperaturas T=250-350 °C, P=0-5 bar·g y GHSV= 10.000-54.000 h<sup>-1</sup> manteniendo H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4 constante. Posteriormente, la estabilidad del catalizador óptimo se evaluó por 100 h a alta temperatura T=500 °C, P=5 bar·g y GHSV= 40000 h<sup>-1</sup>. Experimentos similares se realizaron con adición de impurezas (H<sub>2</sub>S), utilizando un flujo de 20 NmL·min<sup>-1</sup> (1 ppm H<sub>2</sub>S) en la mezcla de entrada de los gases.

### 3. Resultados y discusión

La superficie de respuesta de las conversiones de dióxido de carbono en función del contenido de Ni, CeO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presenta en la Figura 1. El catalizador con la formulación de 25 Ni, 20 CeO<sub>2</sub> y 55 de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wt.%)

Cordoba, 24-26 Junio 2017

obtuvo la mayor actividad catalítica. Los valores óptimos de  $\text{CeO}_2$  se encuentran muy por encima de los reportados previamente como promotor y muy por debajo de los utilizados como soporte. La formulación óptima se atribuyó a los efectos sinérgicos producidos entre los componentes, los cuales generaron que el 25Ni20Ce tenga una mayor área de superficie metálica ( $5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), mayor reducibilidad de Ni (76% a  $500^\circ\text{C}$ ) y la formación de sitios básicos moderados que pueden adsorber  $\text{CO}_2$  ( $-65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}_{\text{CO}_2}^{-1}$ ). En general, el 25Ni20Ce mostró conversiones superiores a catalizadores reportados en la literatura que no optimizaron simultáneamente la formulación [3].

Por otro lado, la estabilidad catalítica del 25Ni20Ce se evaluó a alta temperatura y comparó con un catalizador sin promotor de  $\text{CeO}_2$ . Como se observa en la Figura 2, a elevadas temperaturas ( $T=500^\circ\text{C}$ ), el 25Ni20Ce mostró una excelente estabilidad catalítica en comparación al 25Ni. Durante las primeras 20 h, las conversiones de  $\text{CO}_2$  del 25Ni20Ce aumentaron hasta alcanzar su punto máximo ( $X_{\text{CO}_2}\approx 85\%$ ) y luego se mantuvieron constantes hasta completar ensayo. Por lo contrario, la actividad catalítica del 25Ni disminuyó después de las 60 horas de reacción un 37% con respecto a su actividad inicial. La caracterización del material post-reacción mostró un aumento del 21% del diámetro de las partículas de Ni metálico, indicando que la sinterización es la principal causa de su desactivación, lo cual se evita con la presencia de  $\text{CeO}_2$ . Además, la pérdida de actividad catalítica por envenenamiento con  $\text{H}_2\text{S}$  del 25Ni (87%) es mayor que la del 25Ni20Ce (67%), implicando que la adición de  $\text{CeO}_2$  también es más activo con impurezas de azufre. A través de las mediciones del TPO y SEM-EDX se evidenció el envenenamiento de los catalizadores por  $\text{H}_2\text{S}$ . Se está trabajando en obtener el mecanismo de desactivación de estos catalizadores.

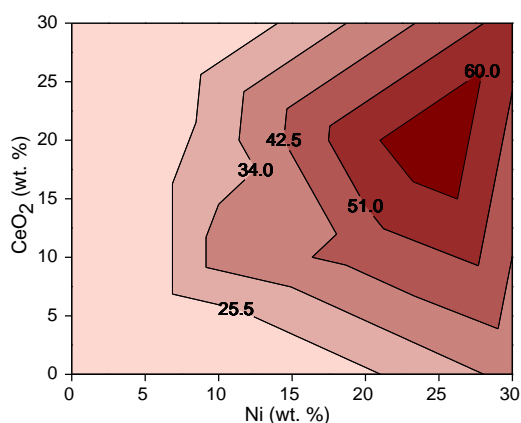


Figura 1. Conversión de  $\text{CO}_2$  con la composición a  $300^\circ\text{C}$ .

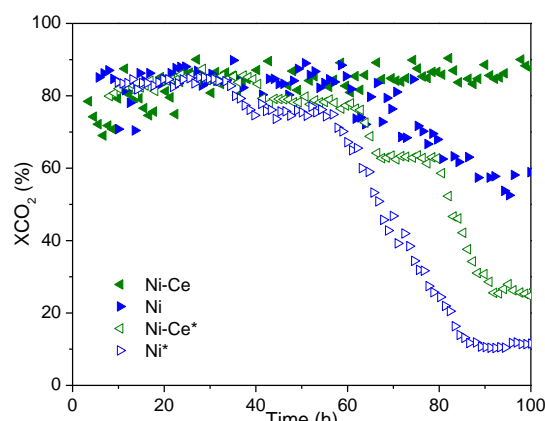


Figura 2. Estabilidad catalítica a  $T= 500^\circ\text{C}$ . \*Adición de  $\text{H}_2\text{S}$

#### 4. Conclusiones

La formulación óptima del sistema  $\text{Ni-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se encontró en 25, 20 y 55 wt. %, respectivamente. Este catalizador mostró una actividad catalítica superior a bajas temperaturas, así como una significativa mejora de la estabilidad a altas temperaturas. Además, la adición del promotor  $\text{CeO}_2$  favorece la actividad en presencia de impurezas de  $\text{H}_2\text{S}$ , frecuentes en las corrientes de biogás.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Generalitat de Catalunya por la financiación del trabajo a través del Programa CERCA, M2E (2017SGR1246) y la red XarMAE, así como al proyecto CoSin (COMRD15-1-0037), financiado por ACCIÓ y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) en el marco de la Comunidad de Energía RIS3CAT.

#### Referencias

1. C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Abate, S. Perathoner, G. Centi, R. Palkovits, *Studies in Surface Science and Catalysis* 178 (2019) 85-103
2. Morris D. Argyle and Calvin H. Bartholome, *Catalysts* 5 (2015) 145-269.
3. M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, *Green Chemistry* 17 (2015) 2647-2663.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

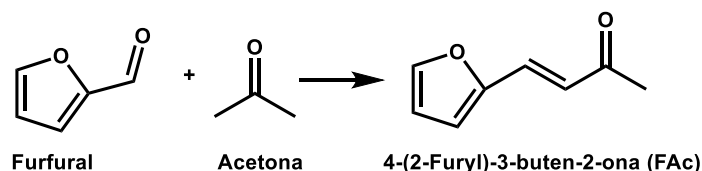
O.063

**Condensación aldólica de moléculas plataforma derivadas de la biomasa con catalizadores basados en Zr****Juan A. Melero<sup>1</sup>, Gabriel Morales<sup>1</sup>, Jose Iglesias<sup>1</sup>, Marta Paniagua<sup>1</sup>, Ricardo Bermejo-Deval<sup>2</sup>, Clara López-Aguado<sup>1</sup>, Daniel de la Flor<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España.<sup>2</sup>Technische Universität München, Múnich, Alemania.\*Autor principal: [juan.melero@urjc.es](mailto:juan.melero@urjc.es)**1. Introducción**

El sistema de producción actual, basado en recursos fósiles, se caracteriza por no ser sostenible a largo plazo. Uno de los objetivos perseguidos actualmente es el desarrollo de una economía basada en la utilización óptima de la biomasa renovable, y su conversión en bioenergía y bioproductos (bioeconomía). Existen diferentes estrategias químicas para la valorización de la biomasa lignocelulósica, la más abundante, a través de una gama de moléculas plataforma valiosas. Entre ellas, los compuestos furánicos (furfural, 5-hidroximetilfurfural) y diversas cetonas (acetona, 2-butanona, metil isobutil cetona, etc.) son productos químicos de amplia y creciente disponibilidad hoy día, y que pueden ser producidos en biorrefinerías basadas en procesos de hidrólisis de lignocelulosa (p.ej., Biofine, Dibanet, Waleva, etc.).

Los aldehídos y las cetonas pueden reaccionar mediante condensación aldólica y dar lugar a productos de mayor tamaño molecular. Este tipo de condensación tiene lugar en presencia de catalizadores básicos o ácidos. Aunque los métodos más efectivos disponibles industrialmente se basan en el uso de bases líquidas (NaOH o KOH) o ácidos minerales (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como catalizadores, éstos conllevan serios problemas ambientales y de manejo. Por ello, se están desarrollando nuevos catalizadores heterogéneos, entre los que se encuentran los basados en especies de Zr como fase activa, ya que presenta unas propiedades de acidez/basicidad de Lewis óptimas para este tipo de reacciones.

En el presente trabajo se ha estudiado la transformación de furfural, como potencial plataforma para la producción de combustibles<sup>1</sup>, mediante condensación aldólica con cetonas (acetona, metil isobutil cetona) para formar moléculas en el rango C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>, potenciales precursores para la producción de carburantes de aviación (*jet-fuel*). A modo de ejemplo, en la Figura 1 se muestra el esquema de reacción de la formación de 4-(2-furil)-3-buten-2-ona (FAC) a partir de furfural y acetona<sup>2</sup>.



**Figura 1.** Condensación aldólica entre furfural y acetona sobre ácido o básico catalizadores.

**2. Experimental**

Se han empleado tres catalizadores con Zr para el estudio de condensación aldólica de furfural: zeolita Zr-Beta, y dos materiales MOF Zr-UiO-66, con y sin modulador. La zeolita Zr-Beta fue sintetizada con un método hidrotérmico<sup>3</sup> según el procedimiento de Lewis y col. El MOF Zr-UiO-66 fue sintetizado de forma convencional con el método de Cavka y col.<sup>4</sup>, mientras que en la síntesis del material Zr-UiO-66-*mod* fue incorporado un agente modulador, ácido fórmico, para potenciar la cristalinidad del material, según el método de Cliffe y col.<sup>5</sup> Tras su caracterización (difracción de rayos X, ICP-OES, DRIFT con distintas moléculas sonda), los

materiales fueron ensayados en la reacción de condensación aldólica de furfural con acetona (reactor de vidrio, 100 °C, tiempo final 5,5 h). El seguimiento de la reacción se realizó tomando las muestras de la mezcla periódicamente y analizando mediante cromatografía de gases (GC-FID).

### 3. Resultados y discusión

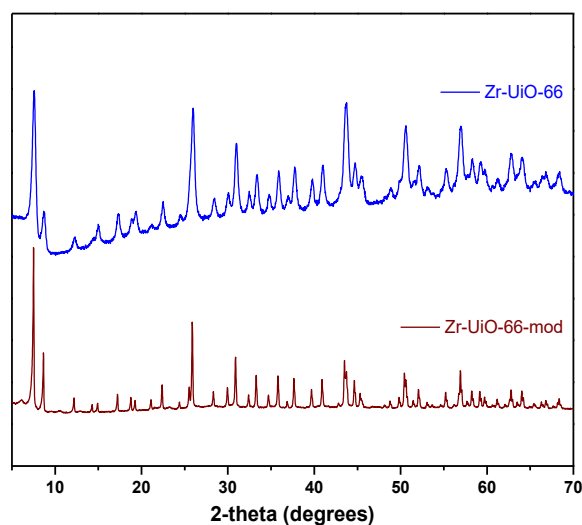
En la Tabla 1 se muestran los resultados de conversión de furfural y rendimiento a FAc obtenidos en los experimentos realizados con los tres sólidos que contienen Zr (Zr-Beta, Zr-UiO-66-*mod* y Zr-UiO-66), así como información sobre la acidez Lewis de los materiales, medida por espectroscopía de infrarrojo de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT) aplicada a las muestras tratadas con piridina.

En primer lugar, se puede observar que los materiales MOF alcanzan conversiones más altas de furfural, lo que puede estar directamente relacionado con la concentración de centros Lewis, activos en esta reacción de condensación aldólica. No obstante, aunque la zeolita Zr-Beta obtiene una conversión ligeramente inferior al material Zr-UiO-66, la selectividad al producto de condensación aldólica (FAc) es muy superior, probablemente debido a un fenómeno de selectividad de forma de la estructura zeolítica. Entre los dos materiales MOF, el material sintetizado con modulador (Zr-UiO-66-*mod*) alcanza una conversión muy superior (>92%), con una muy alta selectividad a FAc (>93%).

Siendo la composición de ambos materiales muy similar, la diferencia en el resultado catalítico se atribuye a la mejora de la cristalinidad alcanzada al emplear ácido fórmico como modulador de la síntesis, como se corrobora en los difractogramas DRX (Figura 2). Adicionalmente, se observa que la mayor cristalinidad del material también da lugar a una mayor disponibilidad de centros de Lewis (Tabla 1).

**Tabla 1.** Conversión de furfural y selectividad al producto de condensación con los materiales sintetizados.

Catalizador	X <sub>FURFURAL</sub> (%)	S <sub>FAc</sub> (%)	C <sub>LEWIS</sub> (μmol/g)
Zr-Beta	34,6	61,7	353
Zr-UiO-66	37,9	39,7	481
Zr-UiO-66- <i>mod</i>	92,5	93,3	700



**Figura 2:** DRX de los materiales MOF Zr-UiO-66.

### 4. Conclusiones

Los catalizadores modificados con Zr, y en especial el Zr-UiO-66-*mod*, son materiales adecuados para llevar a cabo la condensación aldólica de furfural y acetona, ya que contienen centros ácidos de Lewis bien definidos. El empleo de ácido fórmico como modulador en la síntesis de Zr-UiO-66 tiene un importante efecto sobre la cristalinidad del material, que redundará en una mejora sustancial de la actividad catalítica.

### Referencias

1. J.P. Lange, E. Van der Heide, J. Van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem*. 1 (2012) 150-166.
2. O. Kikhtyanin, V. Kelbichová, M. Kubů, D. Kubička, *Catalysis Today*. 227 (2014) 154-156.
3. J. D. Lewis, S. Van de Vyver, Y. Román-Leshkov, *Angewandte Chemie*. 54 (2015) 9835-9838.
4. J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13850-13851.
5. M. J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P. A. Chater, A. K. Kleppe, M. G. Tucker, H. Wilhelm, N. P. Funnell, F.-X. Coudert, A. L. Goodwin, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4176.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.064

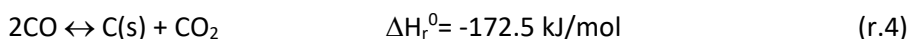
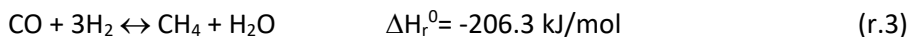
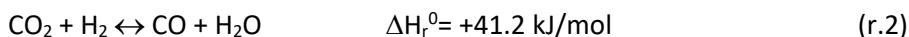
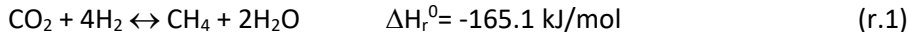
**Metanación de CO<sub>2</sub> en lecho fluidizado: Alternativa al lecho fijo para catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>****A. Sanz-Martínez, D. Aylagas, I. Esteban, P. Durán, E. Francés, J. Herguido, J.A. Peña \***

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, Zaragoza (España).

\*Autor principal: [jap@unizar.es](mailto:jap@unizar.es)**1. Introducción**

El tema principal de esta investigación se enmarca en el concepto *Power to Gas (PtG)* y contribuye al estudio de nuevas fuentes de energía seguras, eficientes y limpias (reto social nº 3). Consiste en la obtención de metano, principal constituyente del gas natural sintético (SNG), como medio de almacenamiento y distribución energética, mediante el método más económico posible y siempre a partir de materias primas renovables (véase hidrógeno electrolítico y CO<sub>2</sub> procedente del biogás) [1]. El proceso para producirlo hace uso de la *reacción de Sabatier (r.1)*. Se trata de una reacción catalítica donde el níquel y el rutenio se presentan como las especies activas más empleadas dado su buen comportamiento en reacción [2].

Además de la reacción principal de metanación, existen otras reacciones que pueden darse:



La elevada exotermicidad del proceso condiciona el tipo de reactor y el rango de temperaturas de trabajo (250-400 °C). Atendiendo al equilibrio termodinámico, temperaturas por encima de 400 °C pueden provocar la generación de subproductos como el CO (r.2). A su vez, éste CO podría competir con el CO<sub>2</sub> y reaccionar con el hidrógeno alimentado (r.3). Finalmente, la generación de CO también promovería la desactivación del catalizador por coquización (*reacción de Boudouard*) (r.4).

**2. Experimental**

Los dos catalizadores testeados (10.3%<sup>w</sup>tNi y 3.7%<sup>w</sup>tRu, soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Puralox*) han sido sintetizados en laboratorio mediante el método de impregnación a humedad incipiente (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O como precursores, *Sigma-Aldrich*). Posteriormente, y previa calcinación a 500 °C ( $\beta = 1$  °C/min), se tamizaron a un diámetro de partícula entre 100 y 160  $\mu\text{m}$ . Los dos catalizadores fueron caracterizados por adsorción física de N<sub>2</sub> (método BET), XRF, TPR y XRD.

Todos los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica en dos reactores diferentes: lecho fijo (FBR) y lecho fluidizado (FLBR). Con objeto de compararlos, el tiempo espacial ( $W/q_0$ ) se mantuvo constante en ambas configuraciones, correspondiéndose a un valor de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{NmL}^{-1}$ . El efecto de la temperatura se analizó en el intervalo 400-250 °C, con un paso de 25 °C. La alimentación estaba constituida por H<sub>2</sub> (0.72 bar) y CO<sub>2</sub> (0.18 bar). Adicionalmente a éstos, en todos los experimentos se utilizó Ar (0.05 bar) como inerte y N<sub>2</sub> (0.05 bar) como patrón interno. El caudal total alimentado fue de 250 NmL/min en el caso del FBR, y de 300 NmL/min en el del FLBR (correspondiéndose a 1.8 veces la velocidad de mínima fluidización de ambos catalizadores).

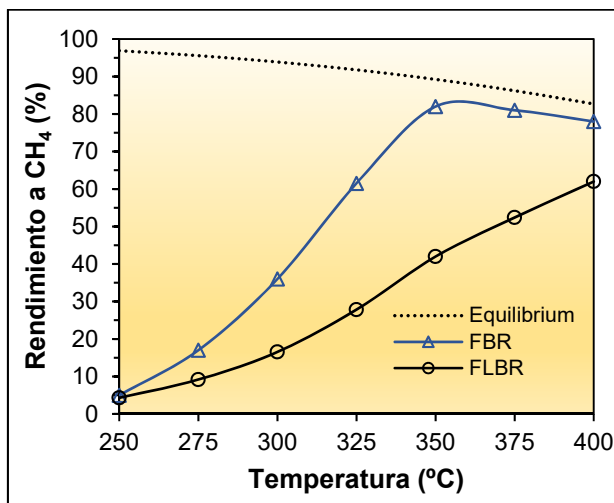
El catalizador de Ni se activó con H<sub>2</sub> (0.5 bar) diluido en Ar (500°C durante 2h), mientras que el de Ru se activó "in-situ" utilizando la alimentación convencional (400°C durante 4h) (fenómeno de activación reactiva) [3].

### 3. Resultados y discusión

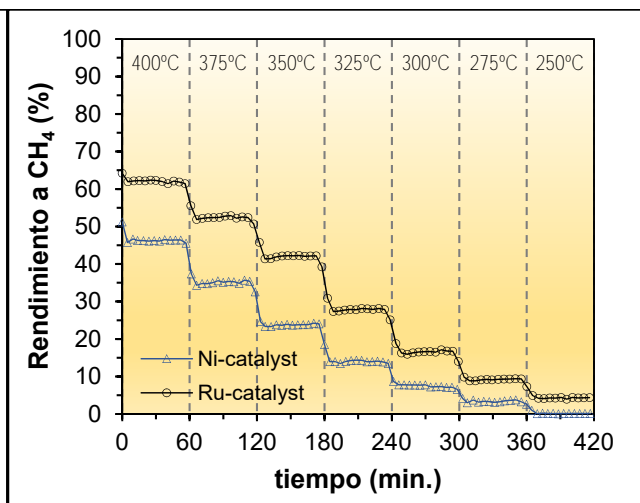
La Figura 1 muestra, para el catalizador de rutenio, los rendimientos experimentales a CH<sub>4</sub> en FBR y FLBR, frente a lo predicho por el equilibrio termodinámico. Puede verse como el lecho fijo ofrece rendimientos más altos que el lecho fluidizado. Esto se explica por el mejor contacto reactivo-catalizador (de tipo flujo pistón) que se logra en este tipo de reactores. La reacción se encuentra bajo control cinético (un aumento de la temperatura de reacción da como resultado una mayor cinética y, como consecuencia, un mayor rendimiento). Las tendencias con el catalizador de níquel son similares.

Se ha comparado también la actividad catalítica de los dos metales (níquel y rutenio) mediante la realización de experimentos (FLBR) en los que, en base a los resultados de fluorescencia, se trabaja con la misma cantidad total de metal en el lecho (Figura 2). En ambos casos, se observa un comportamiento estable a lo largo del experimento sin ningún indicador de desactivación. El rutenio presenta valores de rendimiento a CH<sub>4</sub> siempre por encima de los que ofrece el níquel. Al igual que antes, los rendimientos disminuyen progresivamente con la temperatura, con aproximadamente el 62,5% de rendimiento máximo a 400 °C para el catalizador de rutenio.

La estabilidad del proceso en ambas configuraciones se determinó mediante la realización de experimentos de larga duración a diferentes temperaturas (300 y 400 °C).



**Figura 1.** Comparación del rendimiento a CH<sub>4</sub> en ambas configuraciones de reactor (FBR y FLBR) con el catalizador de Ru (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>= 4:1; W/q<sub>0</sub>= 2·10<sup>-3</sup> g<sub>cat</sub>·min·NmL<sup>-1</sup>).



**Figura 2.** Efecto de la temperatura y fase activa (10.3%<sup>w</sup>tNi o 3.7%<sup>w</sup>tRu) en FLBR (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>= 4:1; W/q<sub>0</sub><sup>(Ni)</sup>= 7.2·10<sup>-4</sup> g<sub>cat</sub>·min·NmL<sup>-1</sup> o W/q<sub>0</sub><sup>(Ru)</sup>= 2·10<sup>-3</sup> g<sub>cat</sub>·min·NmL<sup>-1</sup>).

### 4. Conclusiones

A pesar de que el lecho fluidizado lleva a resultados de conversión menores que los logrados en lecho fijo, para la misma relación W/q<sub>0</sub> y temperatura, mejora el control de temperatura evitando la aparición de puntos calientes que causarán a la larga la pérdida de actividad. Además, se ha verificado experimentalmente el mejor comportamiento catalítico del rutenio como fase activa en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

### Referencias

1. K. Ghaib, F. Ben-Fares, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 81 (2018) 433-446.
2. P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P.L. Antonucci, *Catalysts*, 7 (2017) 59.
3. P. Durán, I. Esteban, E. Francés, J. Herguido, J.A. Peña, *Proceedings of the European Hydrogen Energy Conference (EHEC2018)*, Málaga (Spain), 14-16 March 2018, 243-244.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.065

## Comportamiento dinámico del catalizador CuO/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en condiciones de reformado de metanol con vapor de agua (MSR)

**Daniel Ruano<sup>1,2\*</sup>, Jorge Cored<sup>2</sup>, Virginia Pérez-Dieste<sup>1</sup>, Patricia Concepción<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Experimentos, Sincrotrón ALBA, Cerdanyola del Vallès, España

<sup>2</sup> Materiales Estructurados, Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España

\*[druano@cells.es](mailto:druano@cells.es)

### 1. Introducción

En determinados procesos catalíticos se produce una reestructuración del catalizador modificando el estado de oxidación del catalizador, tamaño de partícula y morfología, lo cual repercute directamente en el comportamiento catalítico del catalizador. Si bien estos efectos pueden detectarse mediante el empleo de técnicas convencionales tales como IR, XPS, HRTEM, etc... en otros casos la reestructuración del catalizador tiene lugar en las capas más externas del mismo y/o en los estados iniciales de reacción permaneciendo imperceptible mediante el empleo de las técnicas espectroscópicas convencionales. En estos casos es imposible correlacionar la naturaleza del catalizador con su comportamiento catalítico. Con el fin de profundizar en la naturaleza de los centros activos y los posibles cambios estructurales que puedan tener lugar en el catalizador durante la reacción es imprescindible emplear técnicas de caracterización avanzadas con alta resolución temporal y alta sensibilidad superficial.

El objetivo de nuestro trabajo es profundizar en la naturaleza del centro activo para la reacción de reformado de metanol con vapor de agua (MSR) en catalizadores basados en óxidos mixtos CuO/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados en colaboración con el grupo LEPABE de la Universidad de Oporto. Ajustando las condiciones de síntesis se obtuvo un catalizador CuO/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (65/25/10 mol %) cuya actividad catalítica duplica la del catalizador comercial CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de Süd Chemie.<sup>1</sup> Variables como la relación Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup>, el tamaño de partícula y la presencia de defectos superficiales juegan un papel clave en el comportamiento catalítico de los catalizadores de Cu en la reacción de MSR,<sup>2</sup> pero ello no explicaría el aumento en actividad observado en nuestro catalizador CuO/ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos precedentes nos hacen pensar en cambios dinámicos del catalizador, siendo imperceptibles mediante técnicas de caracterización convencionales.

El trabajo presentado engloba el empleo de diferentes técnicas espectroscópicas *in situ*, tales como la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X en condiciones cercanas al ambiente (NAP-XPS), IR, Raman, XPS a escala de laboratorio y estudios catalíticos con resolución temporal con el objetivo de definir el estado del catalizador y la naturaleza de los centros activos responsables de su comportamiento catalítico.<sup>3</sup>

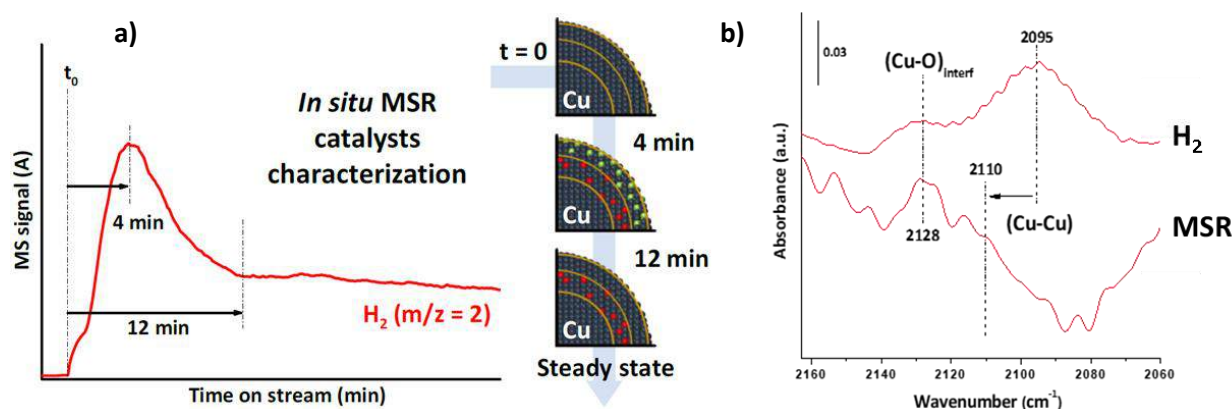
### 2. Experimental

Los estudios realizados de NAP-XPS se llevaron a cabo en la línea BL-24 (CIRCE) del sincrotrón ALBA, trabajando a 1 mbar presión total para la reducción con H<sub>2</sub> a 230 °C y a 1 mbar MeOH y 1.5 mbar H<sub>2</sub>O a 180 °C para la reacción de MSR. Se utilizaron diferentes energías de fotón incidentes (1200, 1290, 1386 y 1800 eV) para análisis a diferentes profundidades de la muestra. Los estudios catalíticos se llevaron a cabo en un micro-reactor de lecho fijo de 0.15 cm<sup>3</sup>, cuya salida estaba acoplada a un espectrómetro de masas (Prisma Plus<sup>TM</sup>). Las muestras fueron previamente reducidas con flujo de H<sub>2</sub> (10 mL/min) a 200 °C durante 3 h. La reacción se llevó a cabo a 180 °C, con una relación molar MeOH/H<sub>2</sub>O de 1.0/1.5 mediante el empleo de dos saturadores, utilizando 17 mL/min de Ar como gas portador. Estos experimentos se reprodujeron posteriormente en un reactor de acero conectado en vacío a la cámara de análisis del equipo XPS de

laboratorio (SPECS, detector 150MCD-9, fuente de rayos X de Al $\alpha$  (1486.6 eV)). Los espectros Raman fueron adquiridos utilizando un láser de 514 nm de excitación en un equipo Renishaw y se llevaron a cabo en una celda Linkam CCR1000. Se redujo la muestra y posteriormente se llevaron a cabo ciclos de agua y/o metanol (mismas condiciones). Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos con un Nexus 8700 FTIR (detector DTGS y 4 cm $^{-1}$  de resolución) tras la reducción y la reacción MSR (mismas condiciones).

### 3. Resultados y discusión

Estudios de MSR realizados en NAP-XPS sobre el catalizador CuO/ZnO/Ga $_2$ O $_3$  tras su reducción *in situ* muestran una re-oxidación superficial de las vacantes generadas en el óxido ZnO/Ga $_2$ O $_3$  durante la etapa previa de reducción del catalizador. Esta re-oxidación está asociada a la activación del agua. De hecho se observa la formación de especies “-OH” en NAP-XPS y en estudios Raman *in situ*, y una oxidación inicial del Cu $^0$  a Cu $^+$  a 1.6 min de reacción en NAP-XPS y a tiempos <4 min en estudios XPS a escala laboratorio. Esto correlaciona con la detección por espectrometría de masas de H $_2$  en los primeros 1-4 min de reacción en los estudios catalíticos realizados en un micro-reactor (Figura 1a). De manera interesante, el Cu inicialmente oxidado se reduce nuevamente a Cu $^0$  durante el transcurso de la reacción de MSR, tal y como se observa de la caracterización del catalizador a tiempos de reacción largos. Esta oxidación inicial de la partícula de cobre y su posterior reducción deriva en la formación de especies de oxígeno en capas más profundas de la partícula de cobre, mostrado en la Figura 1a. De hecho, la presencia de estos oxígenos en las capas más profundas de la partícula ha sido confirmada por NAP-XPS. Es importante señalar que la presencia de estos oxígenos en las capas más profundas, modifica las propiedades electrónicas de los centros metálicos de cobre más superficiales, tal y como se ha detectado por IR de CO como molécula sonda (Figura 1b), influyendo en la activación del agua y metanol y, por ello, en la actividad catalítica de nuestro catalizador.



**Figura 1. a)** Formación de H $_2$  durante MSR a 180 °C seguida por MS y formación de oxígeno en la subcapa. **b)** Espectros de IR de adsorción de CO a -60 °C del catalizador tras reducción (H $_2$ ) y tras 1 hora de reacción (MSR).

### 4. Conclusiones

Este estudio pone de manifiesto cambios estructurales en las capas más superficiales del catalizador CuO/ZnO/Ga $_2$ O $_3$ , como resultado de la re-oxidación/reducción del catalizador en las etapas de reacción iniciales. Estos cambios estructurales modifican las propiedades electrónicas de la superficie del catalizador, repercutiendo en su comportamiento catalítico. Nuestro objetivo final es poner de manifiesto el dinamismo de los catalizadores en condiciones de reacción, pudiendo ocurrir en los primeros instantes de la reacción, lo cual influye en el estado final de catalizador y por tanto en su comportamiento catalítico.

### Referencias

1. P. Ribeirinha, C. Mateos-Pedrero, M. Boaventura, J. Sousa, A. Mendez, Appl. Catal. B - Environ. 221 (2018) 371-379.
2. D. Das, J. Llorca, M. Dominguez, S. Colussi, A. Trovarelli, A. Gayen, Int. J. Hydrog. Energy 40 (2015) 10463-10479.
3. D. Ruano, J. Cored, C. Azenha, V. Pérez-Dieste, A. Mendes, C. Mateos-Pedredo, P. Concepción, ACS Catal. Manuscrito aceptado. DOI: 10.1021/acscatal.8b05042.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.066

## Estructura y Actividad de Catalizadores Cu/ZnO Co-modificados con Aluminio y Galio para la Síntesis de Metanol

R. Guil-López, N. Mota, J. Llorente, E. Millán, B. Pawelec, R. García, R. M. Navarro\* and J.L.G. Fierro

Grupo de Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid, España

\*R. M. Navarro: [r.navarro@icp.csic.es](mailto:r.navarro@icp.csic.es)

### 1. Introducción

La producción de metanol es uno de los procesos químicos más importantes ya que el metanol se emplea como materia base en un amplio espectro de procesos, además de su uso como combustible y su potencial para actuar como vector energético para la distribución de fuentes de energía renovable<sup>1</sup>. A escala comercial, el catalizador empleado se basa en Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (relación molar aprox. 60/30/10). Aunque aún existe controversia sobre la naturaleza de los centros activos en estos catalizadores, parece que existe unanimidad en relacionar la actividad con centros metálicos de Cu en íntimo contacto con ZnO. El catión Al actúa como promotor estructural y tiene un efecto a nivel electrónico al incorporarse en la red de ZnO, influyendo en la interacción Cu-ZnO que incrementa su actividad<sup>2</sup>. En cuanto al efecto promotor de Ga, recientes investigaciones apuntan a que facilita la reducción de ZnO al reemplazar al Zn en la red cristalina<sup>3</sup>. Hasta el momento, la mayoría de las investigaciones se han centrado en el efecto promotor de cada catión de forma individual, indicando que la concentración óptima de Al o Ga es 3% mol aproximadamente<sup>2</sup>. Por otra parte, estudios referentes a la modificación de ZnO señalan que el co-dopado con Al y Ga supone una mejora en las propiedades electrónicas y la estructura de defectos desarrollada en ZnO frente al dopado individual. En este sentido, este trabajo pretende estudiar la modificación de la actividad de catalizadores Cu/ZnO dopados con Al y Ga de forma individual y conjunta, y así analizar los cambios en las propiedades asociados a la co-modificación.

### 2. Experimental

Los catalizadores Cu/ZnO modificados con Al y Ga se prepararon por co-precipitación en forma de hidroxicarbonatos, según la metodología propuesta por Schuman *et al.*<sup>4</sup>, con una relación molar de Cu:Zn 70:30, que maximiza la formación y la incorporación de Zn en los precursores malaquita, y con una incorporación del 3% mol de Al y/o Ga. Así, la relación atómica Al/Ga (x/y) en las muestras fue 1/0, 0.66/0.33, 0.50/0.50 and 0/1. A su vez, se prepararon muestras Cu/ZnO sin promotores Al/Ga como referencia. Los precipitados fueron lavados, filtrados y secados para posteriormente ser sometidos a un tratamiento térmico en aire hasta 340 °C. Finalmente los precursores calcinados fueron reducidos para obtener el catalizador en su forma activa.

Los catalizadores se caracterizaron mediante diversas técnicas (difracción de rayos X, isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, espectroscopía infrarroja, descomposición térmica seguida por TGA y espectroscopía de masas, microscopía de transmisión electrónica, experimentos de reducción a temperatura programada y quimisorción de N<sub>2</sub>O). Asimismo, se realizaron medidas de actividad catalítica en un reactor de lecho fijo a 250 °C y 3 MPa con un caudal de alimentación de 75 mL/min de una mezcla de syngas. Los gases resultantes de la reacción fueron analizados por cromatografía de gases.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados de difracción de rayos X mostraron que el precipitado de la muestra de referencia CZ sin promotor presenta picos de difracción asociados a fase de malaquita de zinc y otros más débiles atribuidos a fase auricalcita, mientras que ésta última no se encuentra en los precipitados con Al y/o Ga<sup>3</sup>. En estos

últimos se produce un enriquecimiento de Zn en la fase malaquita, que produce una reducción de la distancia interplanar debido a la incorporación de  $Zn^{2+}$ , disminución que es algo mayor en el caso de los catalizadores co-dopados lo que podría indicar que la presencia simultánea disminuye la tensión estructural que induce el dopado de forma individual. La descomposición térmica de los precipitados CZ-Al-x-Ga-y muestra un perfil de descomposición en dos etapas: una asociada a la descarbonatación y deshidroxilación, 250-300 °C; y la segunda solo a descarbonatación a alta temperatura, 530 °C. La cantidad y estabilidad de las especies de carbonatos que permanecen en las muestras calcinadas está asociada con el desarrollo de pequeños dominios cristalinos de CuO en contacto íntimo con ZnO que son precursores de catalizadores con alta actividad y estabilidad. Los carbonatos de alta temperatura, HT-CO<sub>3</sub>, son ligeramente más estables en las muestras co-modificadas. Tras la calcinación de los precipitados CZ-Al-x-Ga-y, no se observó segregación de CuO lo cual indica que la cantidad de carbonatos que ha permanecido en la muestra ha sido suficiente para evitar la segregación de CuO. Finalmente, las micrografías de TEM muestran que los catalizadores reducidos consisten en partículas redondeadas de Cu metálico distribuidas sobre pequeños agregados de ZnO. Las medidas de quimisorción de N<sub>2</sub>O mostraron diferencias entre las muestras CZ-Al-x-Ga-y que apuntan a un desarrollo diferente de contactos Cu-ZnO dependiendo del grado de co-modificación.

Todos los catalizadores muestran elevadas actividades para síntesis de metanol frente a la muestra de referencia CZ lo cual está en concordancia con el conocido efecto promotor de Ga y Al para esta reacción (Fig. 1a). Los catalizadores co-dopados presentan valores muy elevados de productividad de metanol ( $\approx 900 \mu\text{mol CH}_3\text{OH}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$ ). La actividad intrínseca es mayor en la muestra CZ-Al-0,5-Ga-0,5 por lo que indica que aparte del efecto promotor de ambos iones, debe existir cierta cooperación entre ellos dando lugar a un efecto promotor adicional (Fig. 1b).

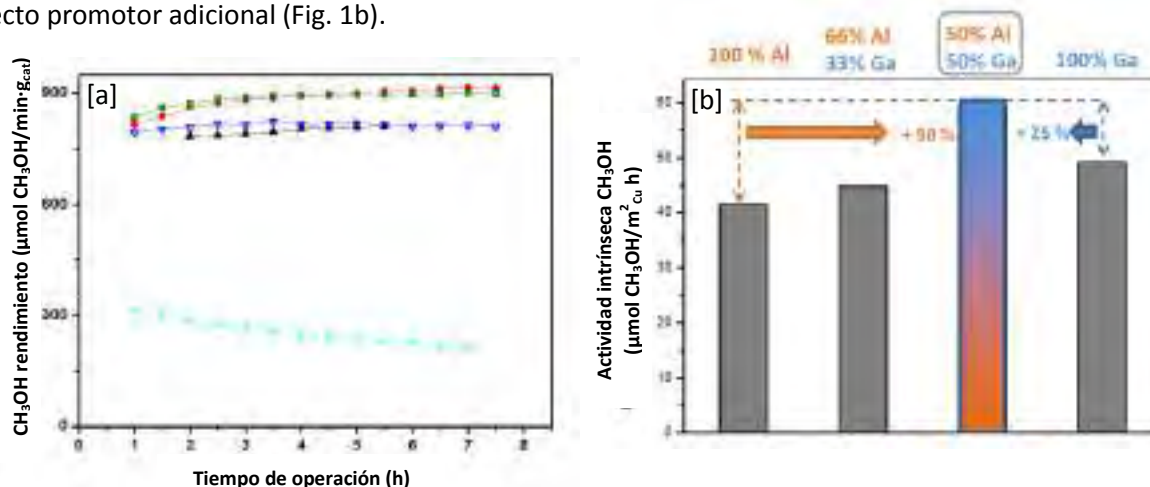


Figura 1. [a] Actividad para síntesis de metanol a partir de *syngas* en catalizadores CZ-Al-x-Ga-y: CZ (○) CZ-Al-1-Ga-0 (▲), CZ-Al-0.66-Ga-0.33 (●) CZ-Al-0.5-Ga-0.5 (□) and CZ-Al-0-Ga-1 (▼); [b] Actividad intrínseca para síntesis de metanol.

#### 4. Conclusiones

Los resultados de actividad de los catalizadores CZ-Al-x-Ga-y indican que existe una participación diferente de la superficie de Cu en combinación con los defectos de ZnO en función de la carga de Al y Ga. El catalizador co-modificado con igual carga de Ga y Al presenta una importante mejora en la actividad, la cual se supone relacionada con la optimización de los defectos en ZnO al producirse la sustitución  $Zn^{2+}/Al^{3+}/Ga^{3+}$  que conlleva un mejor contacto superficial entre Cu y ZnO lo cual se traduce finalmente en una mayor actividad en la síntesis de metanol.

#### Referencias

1. G.A. Olah, *Agew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2636-2639.
2. M. Behrens, S. Zander, P. Kurr, N. Jacobsen, J. Senker, G. Koch *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 6061-6068.
3. J. Schumann, M. Eichelbaum, T. Lunkebein, N. Thomas, M.C. Álvarez Galván, R. Schlögl, M. Behrens, *ACS Catal.* 5 (2015) 3260-3270.
4. J. Schumann, T. Lunkebein, A. Tarasov, N. Thomas, R. Schlögl, M. Behrens, *ChemCatChem.* 6 (2014) 2889-2897.

Córdoba, 24 - 26 junio 2019

O.067

## Metanación de CO<sub>2</sub> mediante plasma-catálisis: aumento de la eficiencia energética a través del control de la temperatura

**Martí Biset-Peiró<sup>1</sup>\*, Rubén Mey<sup>2</sup>, Jordi Guilera<sup>1</sup>, Teresa Andreu<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, 08930, Sant Adrià de Besòs, España

<sup>2</sup> EEBE-Campus Diagonal Besòs, Universitat politècnica de Catalunya, Avda. Eduard Maristany 16, 08019, Barcelona, España

\*Autor principal: mbiset@irec.cat

### 1. Introducción

La hidrogenación del CO<sub>2</sub> a metano (CH<sub>4</sub>) genera un producto capaz de almacenar grandes cantidades de energía en forma química dando un valor añadido al CO<sub>2</sub>. Concretamente la reacción de metanación puede ser utilizada en los sistemas “power to gas” (P2G) para almacenar los excedentes de energía eléctrica, proveniente de las fuentes de energía renovables, en forma de CH<sub>4</sub>. Este gas natural sintético puede ser inyectado directamente en la red de gas natural. Actualmente se está implementando esta tecnología en plantas pilotos en distintos puntos de Europa. Al mismo tiempo, la utilización de plasma para la conversión de CO<sub>2</sub> está ganando interés en la comunidad científica [1] debido a sus posibles ventajas respecto a la termo-catálisis: activar la reacción a más bajas energías, conversiones más altas, tiempos rápidos de activación y estabilización y posible reactivación de los de catalizadores.

En el presente trabajo se ha estudiado la reacción de metanación en un reactor de plasma, donde se ha trabajado con distintas configuraciones con el objetivo de desentrañar el efecto térmico del plasma y poder determinar la contribución en la activación debida al plasma. Además, se ha estudiado el efecto de aislar térmicamente el reactor con el objetivo de mejorar la eficiencia energética.

### 2. Experimental

Para la hidrogenación del CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> se ha utilizado un reactor de plasma de tipo descarga de barrera dieléctrica (DBD), trabajando a presión atmosférica y sin ningún sistema adicional de calefacción. Se utilizó un catalizador de níquel y ceria sintetizado mediante impregnación húmeda sobre alúmina mesoporosa. La composición del catalizador fue optimizada anteriormente para trabajar en plasma-catálisis [2]. Los detalles del reactor y de los sistemas relacionados (generador de plasma, sondas de alto voltaje, microGC, etc.) se pueden encontrar en trabajos publicados recientemente [2]. Adicionalmente para este estudio, se diseñaron dos configuraciones para estudiar la optimización térmica del reactor (Fig. 1). La primera, utilizando el reactor sin ningún tipo de aislante ni refrigeración. La temperatura que alcanza estará limitada por la pérdida de calor con el aire. En la segunda configuración, se ha aislado térmicamente el reactor con el objetivo de evitar pérdidas de calor, trabajando en condiciones adiabáticas.

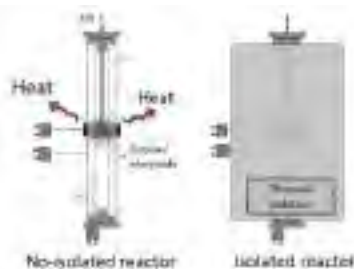


Figura 1. Configuración de los reactores en los dos métodos de operación.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados usando solo plasma (sin catalizador) muestran cual es la temperatura alcanzada debido a las descargas eléctricas y su efecto en los diferentes gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y mezcla reactiva  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ). Además, se estudió el efecto que tiene introducir el soporte ( $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sin material activo (Ni) en el plasma. La utilización del soporte produce principalmente un aumento de la conversión de  $\text{CO}_2$  a CO (debido a la disociación de  $\text{CO}_2$  a CO causada por el plasma), los cambios en la temperatura comparado con el reactor vacío fueron mínimos. Ninguno de los dos casos anteriores (reactor vacío y reactor con soporte) generó  $\text{CH}_4$  como producto, solo se obtuvieron pequeñas cantidades de CO (<10%). Aislado térmicamente el reactor se observó un aumento de la temperatura. La temperatura final alcanzada depende del gas, del soporte y de la potencia aplicada.

En los resultados usando el catalizador (15%Ni/30% $\text{CeO}_2$ /55% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se observó un incremento de la conversión comparado con el uso solo del plasma (del 5% al 80%) y alcanzando selectividades a metano del 95%. Diferencias en la temperatura fueron obtenidas respecto los casos sin catalizador, mostrando cual es la contribución térmica (temperatura alcanzada) debido al plasma y cual proviene de la reacción de metanación (temperatura adicional observada con el catalizador) (Fig. 2 A). El efecto de aislar térmicamente el reactor fue estudiado, mostrando un incremento de la conversión a bajas potencias, debido a la doble activación producida por el plasma y por el calor generado en el reactor (Fig. 2 B). La eficiencia energética de la reacción fue analizada en los casos presentados. Debido a la disminución de la potencia necesaria, la eficiencia energética aumenta desde el 40% hasta el 50% para la configuración con el reactor aislado (Fig. 2C).

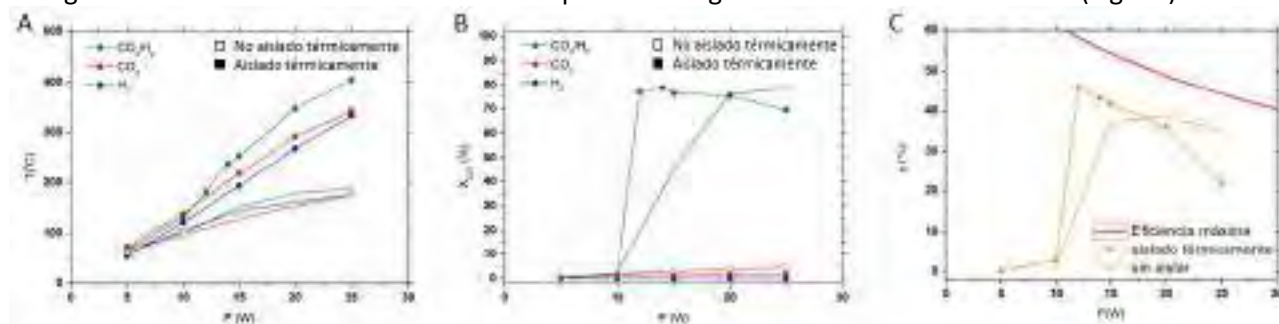


Figura 2. Resultados 15% Ni/30%  $\text{CeO}_2$ /55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) Temperatura vs potencia (B) Conversión vs potencia (C) Conversión vs temperatura.

### 4. Conclusiones

Mediante el uso de materiales aislantes, se han alcanzado temperaturas de reacción superiores a una misma potencia. Como resultado, se ha incrementado la conversión al combinar los dos métodos de activación, térmicamente y con la utilización del plasma. Los resultados muestran como la optimización del calor generado en el plasma puede aumentar notoriamente la eficiencia de las reacciones, aspecto de gran importancia para la implementación la metanación en sistemas P2G, donde es necesario disminuir los costes.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Generalitat de Catalunya por la financiación del trabajo a través del Programa CERCA, M2E (2017SGR1246) y la red XaRMAE, así como al proyecto CoSin (COMRD115-1-0037), financiado por ACCIÓ y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) en el marco de la Comunidad de Energía RIS3CAT.

### Referencias

1. R. Snoeckx, A. Bogaerts, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 5805–5863.
2. M. Biset-Peiró, J. Guilera, T. Zhang, J. Arbiol, T. Andreu, Applied Catalysis A General, 575 (2019) 223-229



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.068

## Hidrogenación del dióxido de carbono a partir de la reacción de Sabatier empleando catalizadores estructurados metálicos.

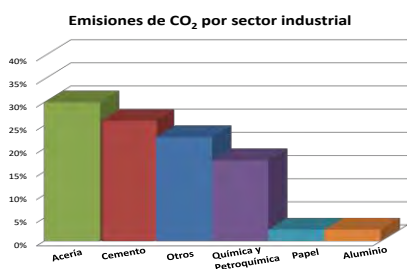
J. C. Navarro\*, L. M. Tejada, M. A. Centeno, O. H. Laguna, J. A. Odriozola

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica – Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC- Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla, España.

\*Autor principal: [jnavarro12@us.es](mailto:jnavarro12@us.es)

### 1. Introducción

Las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a la atmósfera se producen por una amplia variedad de actividades industriales. Los principales sectores industriales emisores de gases de efecto invernadero, a parte del sector energético, son los que utilizan combustibles fósiles como fuente de energía (**Fig. 1**). Como puede verse en la figura, la industria del acero contribuye con un 30% de las emisiones globales, siendo uno de los sectores



**Figura 1.** Principales sectores industriales emisores de CO<sub>2</sub>.

más contaminantes [1]. Son diversas las opciones que se plantean para reducir dichas emisiones, pero una de las más prometedoras es la captura y aprovechamiento de carbón (CCU). Este proceso, además de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, proporciona un valor añadido a este residuo, empleándose como combustible y abaratando los costes de producción. Una posible transformación sería la hidrogenación del CO<sub>2</sub> través de la reacción de Sabatier (**Ecuación 1**).



Esta reacción ha sido estudiada ampliamente en reactores de lecho fijo, y hasta la última década no se ha considerado la utilización de catalizadores estructurados. Desde un punto de vista industrial, además del desarrollo de catalizadores efectivos, hay que considerar el intercambio de calor, ya que elevadas concentraciones de CO<sub>2</sub> provocan elevados incrementos de temperatura y formación de puntos calientes, resultando en una pérdida de rendimiento de la reacción por la desactivación del catalizador por sinterización de las fases activas y deposición de carbón en la superficie del catalizador. Por estos motivos, resulta interesante trabajar con catalizadores estructurados, ya que minimizarían las pérdidas de carga y calor [2]. Este trabajo se ha focalizado en la preparación de un catalizador estructurado metálico (FeCrAlloy®), a partir de un catalizador activo en la reacción de Sabatier, y llevando a cabo la reacción en diferentes condiciones para conocer cuáles son las óptimas (temperatura, velocidad espacial, presencia de agua en la corriente reactiva y presión).

### 2. Experimental

A partir de un catalizador activo en la reacción de Sabatier, 0.5% Ru-15% Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se prepara una suspensión coloidal para su impregnación en los monolitos. Los monolitos metálicos son oxidados previamente a 900°C durante 22h, para generar agujas de alúmina que favorecen la adherencia del catalizador. La impregnación del catalizador se lleva a cabo mediante el método de wash-coating, tras cada impregnación, se elimina el exceso de coloide y se seca, una vez el monolito tiene la cantidad deseada de catalizador, se calina a 500°C, 3h.

### 3. Resultados y discusión

El ensayo de adherencia muestra una excelente impregnación de la capa catalítica sobre el sustrato metálico, ya que se mantiene un 97.2% de capa catalítica retenida. Esta adherencia podría ser debida a los coloides empleados, los cuales muestran unas buenas propiedades reológicas, teniendo en cuenta también la rugosidad superficial del monolito oxidado.

El difractograma de rayos X (Fig. 2) muestra que la estructura cristalina se mantiene tras el depósito de catalizador en el monolito, aunque los picos de RuO<sub>2</sub> y NiO no se observan por el solapamiento con los picos del acero oxidado, los cuales se siguen observando por la migración de hierro y cromo, además de la delgadez de la capa catalítica. La isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> puede clasificarse del tipo IV, con histéresis del tipo H1, característica de los materiales mesoporosos.

A partir de dos cargas diferentes de catalizador en el micromonolito, se llevaron a cabo diferentes ensayos catalíticos. En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos.

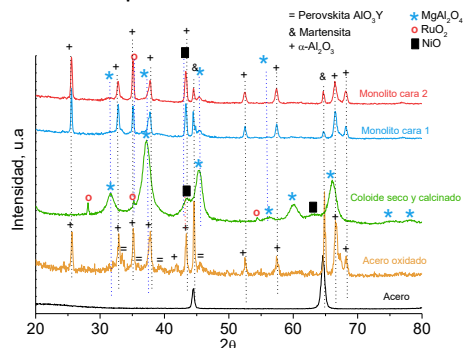


Figura 2. DRX comparativo entre monolito y coloide calcinado

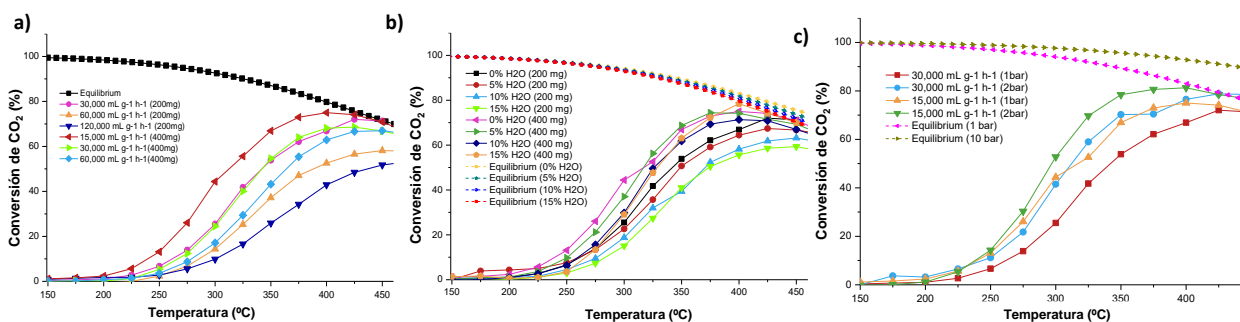


Figura 3. Efecto de a) velocidad espacial, b) presencia de agua, y c) presión en la actividad catalítica.

Para el primer ensayo, al aumentar la velocidad espacial, se produce una disminución de la actividad catalítica, debido al menor tiempo de retención en el lecho catalítico. En cuanto al estudio de la presencia de agua en la corriente reactiva, se observa que no afecta considerablemente a la actividad catalítica. Desde un punto de vista termodinámico, el agua es uno de los productos de la reacción, por lo que no afectaría la presencia de la misma en la reacción. Por último, la presión es una variable muy interesante para esta reacción, como se observa en la figura 3c, al aumentar ligeramente la presión, se aumenta considerablemente la conversión de CO<sub>2</sub>, alcanzándose incluso una mayor conversión a menores temperaturas.

#### 4. Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos en la caracterización, se concluye que la impregnación de los catalizadores sobre los monolitos se ha llevado a cabo de forma efectiva. De los ensayos catalíticos, se determina que para menores velocidades espaciales, la reacción transcurrirá de una manera más eficiente, obteniéndose una conversión ( $x_{CO_2}$ ) y selectividad ( $S_{CH_4}$ ) mayores. El agua no afecta considerablemente a la reacción de metanación, y para largos tiempos de reacción evitaría la deposición de carbón sobre el lecho catalítico. Por último, la presión es una variable a tener en cuenta, ya que un ligero aumento de la misma, mejora considerablemente la actividad catalítica, favoreciéndose la formación de CH<sub>4</sub>.

#### Referencias

- [1] J.G.J. Olivier, M. Muntean, Trends in global CO<sub>2</sub> emissions: 2015 report., in, PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2015.
- [2] A. Cybulski, J.A. Moulijn, The present and the future of structured catalysts: an overview., in: A. Cybulski, J.A. Moulijn (Eds.), Boca Raton: Taylor and Francis Group, Structured catalysts and reactors., 2006.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.069

---

## Pirólisis catalítica de residuos lignocelulósicos sobre zeolita KH-ZSM-5 con propiedades ácido-base

Luis M. López-Renau<sup>1</sup> \*, Héctor Hernando<sup>1</sup>, Laura García<sup>1</sup>, Gema Gómez-Pozuelo<sup>1</sup>, Juan A. Botas<sup>1</sup>, David P. Serrano<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, España

<sup>2</sup> Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía, Móstoles, Madrid, España

\*[luism.lrenau@urjc.es](mailto:luism.lrenau@urjc.es)

### 1. Introducción

El aumento de la demanda energética y los problemas medioambientales provocados por las emisiones de CO<sub>2</sub> consecuencia del empleo de combustibles de origen fósil hacen necesaria la búsqueda de nuevas fuentes de energía. Entre los recursos renovables disponibles destaca el aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica a través de procesos de conversión termoquímica. Concretamente, mediante pirólisis la lignocelulosa se descompone en una fracción líquida (bio-oil), un sólido (char) y una corriente de gases incondensables. El bio-oil puede utilizarse directamente como combustible o como material de partida para la producción de biocombustibles avanzados y/o productos químicos de alto valor añadido. Sin embargo, tiene una composición compleja y una elevada proporción de compuestos oxigenados lo que dificulta su empleo como sustituto de los combustibles de fósiles convencionales y, por ello, los esfuerzos de la comunidad científica se centran en la mejora de sus propiedades.

Diversos estudios han demostrado que el empleo de catalizadores heterogéneos con carácter ácido, tales como las zeolitas ZSM-5, MCM-22 y Beta<sup>1-3</sup>, reduce la cantidad de especies oxigenadas presentes en el bio-oil a través de reacciones de deshidratación, descarbonilación y descarboxilación. Por otro lado, se ha comprobado que la utilización de catalizadores básicos provoca cambios significativos en la distribución de productos, favoreciendo el desarrollo de reacciones de cetonización y condensación aldólica de grupos carbonilo e incrementando la concentración de compuestos fenólicos<sup>4,5</sup>. En base a esto, el presente trabajo se centra en el estudio de la pirólisis de biomasa lignocelulósica empleando como catalizador una zeolita nanocristalina ZSM-5 intercambiada parcialmente con potasio (KH-ZSM-5), lo que le dota de propiedades ácido-base de interés en las diferentes reacciones de valorización de los componentes del bio-oil.

### 2. Experimental

El catalizador KH-ZSM-5 se preparó partiendo de una zeolita nanocristalina H-ZSM-5 comercial (Süd-Chemie) mediante la realización de intercambios iónicos sucesivos con una disolución acuosa de KCl. Dicha muestra, así como el material de partida, se caracterizaron a través de diferentes técnicas: DRX, adsorción-desorción de Ar, TPD de CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, ICP-OES, etc.

Para la pirólisis catalítica de biomasa se utilizó un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio. La reacción tuvo lugar en dos etapas: térmica (550 °C) y catalítica (450 °C) y con diferentes relaciones catalizador/biomasa (C/B). Antes de alimentar la biomasa (paja de trigo, PT), ésta fue sometida a un tratamiento ácido para la eliminación de los compuestos inorgánicos (PT-ac). Posteriormente, se molió y tamizó hasta el tamaño de partícula seleccionado (0,5-1,0 mm). Los productos de la reacción (gases incondensables, bio-oil, char y coke depositado sobre el catalizador) fueron caracterizados mediante GC, GC-MS, CHNS-O, Karl Fischer y TGA.

### 3. Resultados y discusión

Los análisis ICP-OES de la muestra KH-ZSM-5 indican que posee una relación K/Al de 0,5. Por tanto, tras haber realizado varias etapas sucesivas de intercambio iónico, se ha alcanzado un grado de intercambio iónico del 50 % respecto del máximo teóricamente posible. Por otro lado, este material posee un valor de superficie específica típico de la estructura MFI (397 m<sup>2</sup>/g), aunque con una elevada contribución de la superficie externa (83 m<sup>2</sup>/g) como consecuencia de su carácter nanocrystalino. Asimismo, mediante medidas de TPD de NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> se ha comprobado la existencia tanto de centros ácidos como básicos, respectivamente, en este material. Por otro lado, la incorporación de potasio no provoca un cambio estructural en la muestra preservándose la estructura MFI típica de la zeolita n-ZSM-5 (Figura 1).

Se ha observado que al variar la relación C/B en la pirólisis catalítica de PT-ac sobre KH-ZSM-5 se incrementa el rendimiento a gases incondensables (principalmente CO y CO<sub>2</sub>) y agua, mientras que el rendimiento a bio-oil disminuye, dando lugar a una fracción orgánica con un menor contenido en oxígeno. Analizando la composición del bio-oil a partir de los resultados de GC-MS (Figura 2), se observa que el incremento de la relación C/B provoca un aumento del rendimiento a compuestos aromáticos [AR] y oxigenados aromáticos [O-AR], y una disminución del resto de familias de compuestos (ácidos carboxílicos [AC], oxigenados ligeros [OL], furanos [FUR] y azúcares [AZC]).

Respecto de la zeolita de partida, el catalizador KH-ZSM-5 muestra una mayor eficiencia en términos de rendimiento frente a contenido en oxígeno en la fracción de bio-oil. Este resultado demuestra que la incorporación de potasio, y la consecuente atenuación de la acidez y generación de centros básicos en el catalizador, tienen un efecto positivo sobre el conjunto de reacciones que implican una mejora de las propiedades del bio-oil.

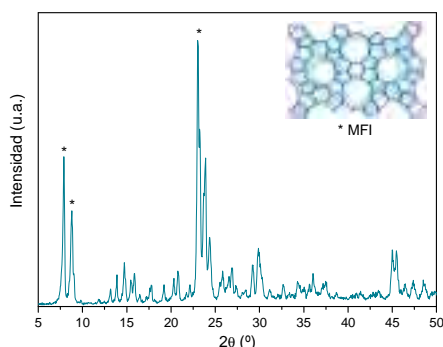


Figura 1. Difractograma de Rayos X de la zeolita KH-ZSM-5.

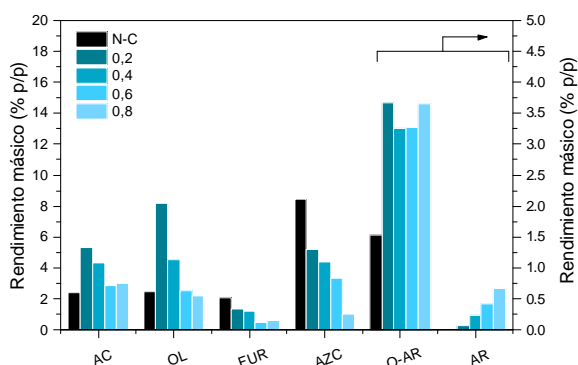


Figura 2. Composición por familias de compuestos orgánicos del bio-oil obtenido en la pirólisis rápida de paja de trigo con KH-ZSM-5.

### 4. Conclusiones

La incorporación de potasio, mediante intercambio iónico con KCl, a la zeolita nanocrystalina n-ZSM-5 permite la obtención de un catalizador KH-ZSM-5 con propiedades ácidas y básicas, manteniéndose el resto de propiedades físico-químicas y estructurales. Respecto de su comportamiento como catalizador en la pirólisis de biomasa lignocelulósica, el material KH-ZSM-5 muestra una mayor eficiencia que la zeolita de partida en términos de rendimiento en bio-oil frente a contenido en oxígeno del mismo.

### Referencias

- H. Hernando, J. Feroso, I. Moreno, J.M. Coronado, P. Pizarro, D.P. Serrano. *Biomass Conv. Bioref.* 7 (2017) 277–287.
- H. Hernando, J. Feroso, C. Ochoa-Hernández, M. Opanasenko, P. Pizarro, J. M. Coronado, J. Čejka, D.P. Serrano. *Catal. Today* 304 (2018) 30-38.
- H. Hernando, A. Hernández-Giménez, C. Ochoa-Hernández, P.C.A. Bruijninx, K. Houben, M. Bladus, P. Pizarro, J.M. Coronado, J. Feroso, J. Čejka, B.M. Weckhysen, D.P. Serrano. *Green Chemistry* 20 (2018) 3499-3511.
- E. Putun, *Energy*. 35 (2010) 2761-2766.
- C. Lui, H. Wang, A.M. Karim, J. Sun, Y. Wang. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7594-7623.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.070

## Influence of the bimetallic character on the performance of MoCoP and MoFeP catalysts for methyl laurate hydrotreating compared with monometallic catalysts.

**D. García-Pérez<sup>1</sup>, M. C. Alvarez-Galvan<sup>1\*</sup>, M. C. Capel-Sanchez<sup>1</sup>, G. Blanco-Brieva<sup>1</sup>, S. Morales-delaRosa<sup>1</sup>, J. M. Campos-Martin<sup>1\*</sup>, J. L. G. Fierro<sup>1</sup>**

(1) Sustainable Energy and Chemistry Group (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid, Spain.

Corresponding authors: [c.alvarez@icp.csic.es](mailto:c.alvarez@icp.csic.es), [jm.campos@csic.es](mailto:jm.campos@csic.es) - Presenting author: [diana.garcia@csic.es](mailto:diana.garcia@csic.es)

### 1. Introduction

Transition metal phosphides have shown as very efficient catalysts for hydrotreating processes [1,2]. They are very active for hydrotreatment reaction and their electronic structures are quite similar to that of noble metals, being quite stable and resistant to the presence of water and do not need the continuous feed of a sulfide source [3]. The good hydrogen transfer properties of MoP, WP, CoP, Fe<sub>2</sub>P and Ni<sub>2</sub>P have been successfully applied to the hydrodeoxygenation of biomass-derived feedstocks [4,5].

Considering the results obtained in a previous research with monometallic transition metals, being the most active for hydrotreating of methyl laurate the MoP/SiO<sub>2</sub> catalysts [5], the aim of this work is to analyze the influence of the addition of cobalt or iron, in order to tune the selectivity and to check the influence of the bimetallic character (MoCoP / MoFeP) on to the conversion and stability for the deoxygenation of methyl laurate to hydrocarbons.

### 2. Experimental

The catalysts were prepared [6] by successive wet impregnations of silica to obtain the following silica-supported phosphides MoP/SiO<sub>2</sub> (15% Mo, wt), CoP/SiO<sub>2</sub> (9.2% Co, wt), FeP/SiO<sub>2</sub> (8.7% Fe, wt), MoCoP/SiO<sub>2</sub> (7.5% Mo and 4.6% Co, wt) and MoFeP/SiO<sub>2</sub> (7.5% Mo and 4.4% Fe, wt), all having the same moles of metal phosphide. Then, the obtained dihydrogen phosphites (M(HPO<sub>3</sub>H); M = Mo, Co, Fe) were dried in an oven at 60°C overnight. Then, temperature programmed reduction with pure hydrogen was used to obtain the corresponding phosphide. The catalysts were cooled under a N<sub>2</sub> flow to room temperature and then passivated using a mixture O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, to be characterized or to be subjected to reaction.

The catalysts were characterized by different techniques in order to determine the crystalline phases (by X-ray diffraction), textural properties (by N<sub>2</sub> adsorption-desorption), metal dispersion (by CO pulse chemisorption), acidity (by Temperature Programmed Desorption of ammonia), morphology properties (by Transmission Electron Microscopy) and the surface chemical composition (by XPS).

Hydrotreating of methyl laurate was operated in a trickled-bed reactor in parallel flow and at high pressure. The reaction conditions were: 300°C, 2.0 MPa, liquid flow 0.3 mL·min<sup>-1</sup> and H<sub>2</sub>/liquid molar ratio 300. The gas phase products were analyzed by an on-line micro-GC. The liquid products were collected and analyzed offline by gas chromatography.

### 3. Results and discussion

Textural and acidity properties are influenced by the nature of the transition metal phosphide, being found the lowest BET surface area for FeP/SiO<sub>2</sub> and the highest acidity for this catalyst and for CoP/SiO<sub>2</sub>. As derived from XPS results, the high acidity in these catalysts is not mainly attributed to P-OH formation. X-ray diffraction patterns do not show any MoP diffraction lines for MoP/SiO<sub>2</sub> catalyst, pointing out a high dispersion, which supported by the lowest pore volume for this sample and by TEM micrographs. On the contrary, Mo phosphide diffraction lines are observed in the patterns corresponding to bimetallic

phosphide catalysts and Co and Fe phosphide diffraction lines are also observed in CoP/SiO<sub>2</sub> and FeP/SiO<sub>2</sub> catalysts, clearly indicating a lower dispersion. XRD observations are confirmed by the differences in the dispersion of the active phase detected by CO chemisorption, with MoP exhibiting the highest dispersion, while for bimetallic catalysts MoCoP/SiO<sub>2</sub> and MoFeP/SiO<sub>2</sub> is lower but clearly higher than those values found for the monometallic CoP/SiO<sub>2</sub> and FeP/SiO<sub>2</sub> catalysts. Catalytic activity results (Figure 1) show similar conversions for MoP/SiO<sub>2</sub> and MoCoP/SiO<sub>2</sub> catalysts, while the MoFeP/SiO<sub>2</sub> and CoP/SiO<sub>2</sub> catalysts exhibited intermediate conversion values. Finally, the monometallic FeP/SiO<sub>2</sub> showed, by far, the lowest conversion level. This order of conversion is coherent with the different dispersion of active phase measured, except for the MoCoP/SiO<sub>2</sub> catalyst, where an intermediate conversion level between monometallic counterparts is expected. This high level of conversion indicates a kind of interaction that enhances the activity respect to a catalyst constituted by only a sum of MoP and CoP. The selectivity to C<sub>11</sub>+C<sub>12</sub> hydrocarbons exhibit the following trend: MoP/SiO<sub>2</sub> > CoP/SiO<sub>2</sub> > MoCoP/SiO<sub>2</sub> > MoFeP/SiO<sub>2</sub> > FeP/SiO<sub>2</sub>. This parameter and the product distribution follow the behavior described in the literature [5]. The main detected products are hydrocarbons. The differences observed in the C<sub>11</sub> and C<sub>12</sub> proportions point out that Mo-based catalyst favors a hydrogenation (dehydration) pathway and Co-based one favor an oxygen elimination by decarbonylation/decarboxylation. The presence of oxygenated, reaction intermediates, is notable for the less active catalyst, FeP/SiO<sub>2</sub> [5].

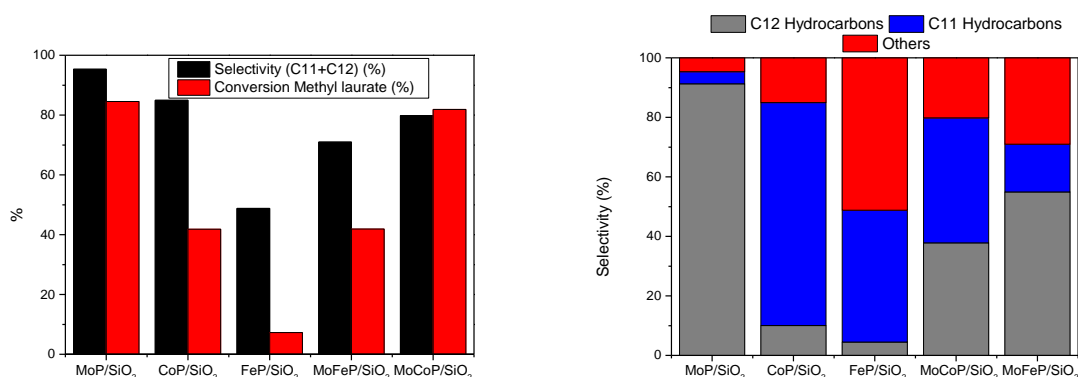


Figure 1. Average conversions of methyl laurate and average selectivity to C<sub>11</sub> and C<sub>12</sub> hydrocarbons.

#### 4. Conclusions

Although a correlation between catalytic activity and active phase dispersion has been found, the nature of the metal phosphide has a tremendous effect in the reaction behavior and in the HDO pathway. Activity results point to a kind of interaction that yield to an enhancement of the catalytic activity of CoMoP/SiO<sub>2</sub> catalyst respect to the contribution of only a sum of MoP/SiO<sub>2</sub> and CoP/SiO<sub>2</sub>.

#### References

- [1] Wang X, Clark P, Oyama ST. *Journal of Catalysis*. 2002;208:321-31.
- [2] Arun N, Sharma R, Dalai A. *Renewable & sustainable energy reviews*. 2015;48:240-55.
- [3] Oyama ST, Gott T, Zhao H, Lee Y-K. *Catalysis Today*. 2009;143:94-107.
- [4] Bui P, Cecilia JA, Oyama ST, Takagaki A, Infantes-Molina A, Zhao H, Li D, Rodríguez-Castellón E, Jiménez López A. *Journal of Catalysis*. 2012;294:184-98.
- [5] Alvarez-Galvan MC, Blanco-Brieva G, Capel-Sanchez M, Morales-delaRosa S, Campos-Martin JM, Fierro JLG. *Catalysis Today*. 2018;302:242-9.
- [6] Cecilia JA, Infantes-Molina A, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A. *Journal of Catalysis*. 2009;263:4-15.

#### Acknowledgments

The Agencia Estatal de Investigación (AEI), Project ENE2016-74889-C4-3-R, has funded this research. DGP acknowledges her contract (BES-2017-079679) to Agencia Estatal de Investigación (AEI).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.071

## Obtención de THFA a partir de furfural utilizando catalizadores de Ni-Cu soportados en hectorita mesoporosa. Influencia del uso de furfural obtenido a partir de biomasa.

Vladimir Sánchez<sup>1</sup>, Anton Dafinov<sup>1</sup>, Yolanda Cesteros<sup>1</sup>, Pilar Salagre<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química-Física e Inorgánica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España.

\*Autor principal: vladimir.sanchez@urv.cat

### 1. Introducción

El furfural es una molécula clave ya que puede ser transformada en un gran número de productos de interés. La obtención de tetrahidrofurfuril alcohol (THFA) a partir de la hidrogenación de furfural, vía formación del furfural alcohol (FOL), requiere una fase metálica como el Ni [1]. Sin embargo, la presencia de centros ácidos puede provocar reacciones no deseadas [2]. Para favorecer la hidrogenación es importante que la fase metálica sea muy activa. La formación de aleaciones Ni-Cu parece tener potencialidad en reacciones de hidrogenación [3]. La hectorita es una arcilla del grupo de las esmectitas con interesantes propiedades texturales y ácido-base para ser utilizada como soporte [4].

Actualmente la mayoría de residuos lignocelulósicos se queman para obtener calor. Sin embargo, residuos con alto contenido en hemicelulosa pueden dar lugar a furfural, dando valor al residuo, y reduciendo la dependencia de fuentes no renovables. En Tarragona se produce gran cantidad de cáscaras de almendras y avellanas que tienen un 33% en hemicelulosa que se puede transformar a xilosa y furfural [5].

Nuestro objetivo es estudiar el comportamiento catalítico de catalizadores de Ni-Cu, de diferentes proporciones, soportados en hectorita mesoporosa de baja acidez, en la hidrogenación de furfural comercial a THFA. Para su comparación se prueban catalizadores de Ni y Cu soportados en la hectorita separadamente, así como también se estudia el comportamiento catalítico utilizando disoluciones de furfural obtenidas a partir de las cáscaras de forma directa o modificada para minimizar su impacto.

### 2. Experimental

#### Preparación y caracterización de los catalizadores.

A 1 g de Na-hectorita mesoporosa[4] se le añade 25 mL de una disolución etanólica de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con las cantidades necesarias para tener un 40 % (m/m) de metal en proporciones molares: 1:0, 6:1, 1:1, 0:1 en el catalizador (NiH, NiCu6H, NiCu1H, CuH), respectivamente. Esta mezcla se rota-evapora, se seca y el material se calcina a 450 °C durante 5 h. Finalmente se reduce con H<sub>2</sub> a 450 °C durante 6 h. Se caracterizan por DRX para cuantificar las fases y por XPS para evaluar la estructura electrónica del Ni y el Cu.

#### Reacción catalítica para la producción de THFA a partir de furfural.

Partiendo de furfural comercial: 1.5 g de furfural se disuelven en 30 mL de agua, se añaden 600 mg de catalizador y la mezcla se mantiene en autoclave a 140 °C durante 4 h bajo 40 bar de H<sub>2</sub>.

Partiendo de furfural obtenido a través de extracto siguiendo las siguientes etapas: 1) A 15 g de cáscara triturada se añade 50 mL de ácido sulfúrico 1 % (m/v) y se calienta durante 1 h a 120 °C mediante microondas. 2) A 25 mL de esta disolución se le añade 25 mL de tolueno y se calienta en microondas a 160 °C durante 4 h. 3) La mezcla resultante se filtra y con el líquido se siguen diferentes estrategias: a) La fase tolueno se extrae con 30 mL de agua (en 3 veces), b) La fase acuosa se utiliza directamente y c) La fase acuosa se neutraliza con una solución de NaOH. En los 3 casos se utiliza la misma cantidad de catalizador y las mismas condiciones que para el furfural comercial. Los productos de reacción se analizan en todos los casos por CG.

### 3. Resultados y discusión

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores de Ni-Cu muestran la presencia de aleación Ni-Cu en mayor proporción cuando la relación Ni:Cu es 1:1, estando todo el Ni reducido. (Fig. 1a)

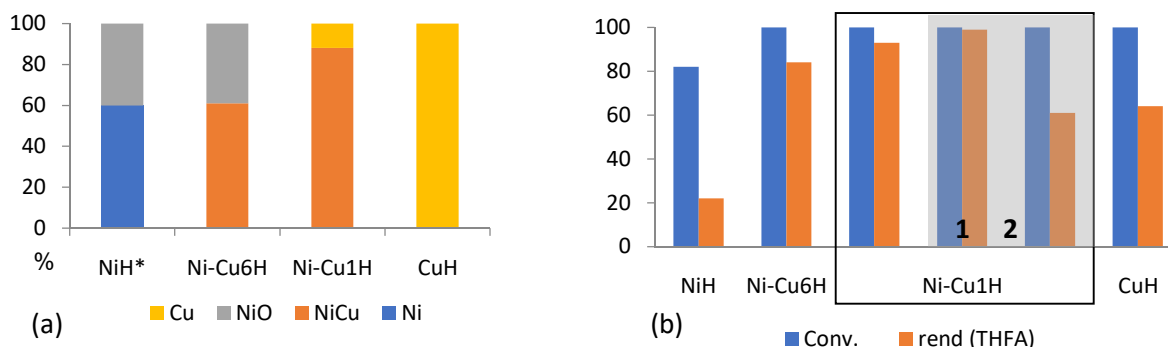


Fig. 1. (a) % de fases en los catalizadores. (b) resultados de tests catalíticos con furfural comercial y con furfural de biomasa (1,2).1 extraído de fase tolueno, 2 de fase acuosa neutralizada.

Los resultados catalíticos se muestran en Fig. 1b. En ausencia de catalizador o hectorita sola, en las condiciones de reacción se tiene una conversión del 15% con formación, por efecto de la temperatura, de productos de condensación que precipitan. Los catalizadores con fase metálica tienen conversiones del 100%, excepto para el NiH (80%). La formación de aleación Ni-Cu y la mayor reducibilidad del Cu lo justifican. En todos los catalizadores metálicos se detecta THFA por CG, no obstante también se observa un precipitado oscuro en diferentes cantidades dependiendo del catalizador. El rendimiento a THFA es próximo a 100% cuando se usa Ni-Cu1H. La formación de la aleación Ni-Cu favorece la producción de THFA. En el catalizador NiH el rendimiento a THFA es del 22 % y el FOL, producto intermedio en la hidrogenación a THFA, se detecta en pequeña cantidad. El menor % de fase Ni reducida puede explicar esta menor actividad. Cuando se ha utilizado furfural proveniente de extracto de biomasa tanto la porción extraída del tolueno (Fig. 1b.1) como la fase acuosa neutralizada (Fig 1b.2) dan el 100% de conversión, mostrando un rendimiento a THFA del 100 % y del 61%, respectivamente. El menor rendimiento en la disolución acuosa neutralizada puede ser debido a la parcial desactivación del catalizador por compuestos procedentes de la extracción de biomasa.

### 4. Conclusiones

La formación de aleación Ni-Cu favorece la producción de THFA en catalizadores soportados en Na-hectorita mesoporosa. El catalizador con relación Ni:Cu 1:1 muestra un prometedor comportamiento para producir THFA a partir de las cáscaras de almendras y avellanas.

### Referencias

1. Y. Nakagawa, H. Nakazawa, H. Watanabe and K. Tomishige, ChemCatChem, 4(11), (2012) 1791-1797.
2. Y. Yang, Z. Du, Y. Huang, F. Lu, F. Wang, J. Gao and J. Xu, Green Chem., 15(7), (2013) 1932-1940.
3. F.B. Gebretsadik, J. Llorca, P. Salagre and Y. Cesteros, ChemCatChem, 9, (2017) 3670-3680
- 5.T. Sánchez, P. Salagre, Y. Cesteros Micropor. Mesopor. Mater. 171, (2013) 24-34

**Agradecimientos** — Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España y de fondos FEDER (CTQ2015-70982-C3-3-R).



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.072

## Influencia del Al en la actividad de catalizadores Ni-(Al)-MCM-41 para la oligomerización de etileno

S. Moussa<sup>1</sup>, P. Concepción<sup>1</sup>, M.A. Arribas<sup>1</sup>, A. Martínez<sup>1</sup> \*

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química (ITQ), Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Valencia, España.

\* Autor principal: [amart@itq.upv.es](mailto:amart@itq.upv.es)

### 1. Introducción

La sustitución de catalizadores homogéneos basados en metales de transición (principalmente Ni, Cr, Ti y Zr) empleados actualmente en los procesos comerciales de oligomerización de etileno en fase líquida por catalizadores heterogéneos es de gran interés tanto desde un punto de vista económico como medioambiental. En este sentido, catalizadores sólidos basados en cationes de Ni dispersos en aluminosilicatos ácidos tipo zeolita o Al-MCM-41 han mostrado muy buenas perspectivas para la oligomerización de etileno en condiciones moderadas [1]. Recientemente, nuestro grupo ha demostrado mediante estudios FTIR in situ que los centros activos de Ni responsables de la activación y oligomerización inicial de etileno en condiciones estacionarias son cationes Ni<sup>2+</sup> aislados reemplazando H<sup>+</sup> en grupos silanoles ácidos (Ni<sup>2+</sup>(Si-O)<sub>2</sub>) en la estructura de los aluminosilicatos [2], en contra de las especies Ni<sup>2+</sup>(Al-O-Si)<sub>2</sub> en posiciones de intercambio iónico previamente propuestas [1]. Sin embargo, el hecho de que catalizadores de Ni<sup>2+</sup> disperso en materiales puramente silíceos presenten baja actividad pone de manifiesto que la presencia de Al en el soporte debe ser esencial para la actividad de los cationes Ni<sup>2+</sup> en la reacción de oligomerización. A este respecto, en este trabajo se ha llevado a cabo un estudio catalítico y espectroscópico con el fin de dilucidar el origen promotor del Al presente en la estructura de los soportes aluminosilicatos, específicamente en Al-MCM-41, sobre la actividad para la oligomerización de etileno de las especies activas Ni<sup>2+</sup>(Si-O)<sub>2</sub>.

### 2. Experimental

Para este estudio se prepararon catalizadores Ni-Al-MCM-41 (1, 3 y 5% en peso de Ni) por impregnación a volumen de poro de Al-MCM-41 (Si/Al= 13, d<sub>poro</sub>= 3.8 nm) con una disolución etanólica de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O seguido de secado a 100 °C y calcinación en flujo de aire a 540 °C (xNi-Al-M41, x= % en peso de Ni). Adicionalmente se prepararon dos catalizadores, uno de Ni (~2% en peso) sobre Si-MCM-41 (sin Al) mediante *grafting* con un complejo amínico de Ni<sup>2+</sup>(2Ni-Si-M41) y otro depositando nanopartículas (NPs) de NiO (2-5 nm) sobre SiO<sub>2</sub> amorfa (3NiO-SiO<sub>2</sub>, 3% en peso de Ni). Los catalizadores se caracterizaron mediante ICP-OES, adsorción de N<sub>2</sub>, DRX. La naturaleza de las especies de Al y Ni se estudió mediante RMN a ángulo mágico de <sup>27</sup>Al y FTIR de CO adsorbido a baja temperatura (-176 °C), respectivamente. La actividad catalítica para la oligomerización de etileno se determinó siguiendo la evolución con el tiempo de la señal m/z 56, correspondiente a la formación de butenos, en un GC-MS conectado en línea a un reactor de lecho fijo operando a 120 °C y 1 bar, previo pre-tratamiento de los catalizadores a 300 °C en flujo de N<sub>2</sub>.

### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los espectros FTIR-CO en la zona de carbonilos de Ni para los catalizadores 5Ni-Al-M41, 2Ni-Si-M41 y 3NiO-SiO<sub>2</sub> pre-tratados en N<sub>2</sub> a 300°C. El catalizador 5Ni-Al-M41 presentó tres bandas a 2205, 2197 y 2185 cm<sup>-1</sup> asociadas, respectivamente, a cationes Ni<sup>2+</sup> en posiciones de intercambio iónico (Ni<sup>2+</sup>(Si-O-Al)<sub>2</sub>), Ni<sup>2+</sup> en silanoles (Ni<sup>2+</sup>(Si-O)<sub>2</sub>) y Ni<sup>2+</sup> insaturado en la superficie de NPs de NiO de aprox. 2-3

nm confinadas en el interior de los mesoporos de Al-MCM-41 (observadas por TEM). Todas las muestras xNi-Al-M41 presentaron estas bandas, aunque con un aumento en la proporción de la asociada a  $\text{Ni}^{2+}$  en NPs de NiO al aumentar el % de Ni (de acuerdo con TEM). Como cabía esperar, la muestra 2Ni-Si-41 presentó únicamente las bandas de  $\text{Ni}^{2+}(\text{Si-O})_2$  ( $2192 \text{ cm}^{-1}$ ) y NPs de NiO ( $2182 \text{ cm}^{-1}$ ), mientras que estas últimas fueron las únicas especies de Ni observadas en el catalizador 3NiO-SiO<sub>2</sub>. Es importante resaltar que en las muestras 2Ni-Si-M41 y 3NiO-SiO<sub>2</sub> las bandas IR de especies  $\text{Ni}^{2+}(\text{Si-O})_2$  y NPs de NiO mostraron un desplazamiento a menores frecuencias respecto a las equivalentes en el catalizador 5Ni-Al-M41. Este hecho es indicativo de una menor densidad de carga electrónica en los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  de estas dos especies en los materiales que no contienen Al. Por otro lado, el análisis cuantitativo por RMN de <sup>27</sup>Al mostró una disminución gradual de la intensidad de las señales de Al en entorno tetraédrico (~52 ppm) y octaédrico (Al extra-red, ~0 ppm) al aumentar el contenido en Ni en los catalizadores xNi-Al-M41 (Figura 2), siendo la señal de Al extra-red la más afectada hasta ser prácticamente imperceptible en la de 5% de Ni. En conjunto, estos resultados evidencian una interacción electrónica del  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}^{2+}(\text{Si-O})_2$  y en NPs de NiO (los únicos centros activos en condiciones de reacción [2]) con centros cercanos de Al, especialmente de Al extra-red. El efecto positivo de la presencia de Al en la reactividad de las especies  $\text{Ni}^{2+}(\text{Si-O})_2$  y NPs de NiO confinadas se demuestra claramente por el aumento significativo en la formación de butenos cuando los catalizadores 2Ni-Si-M41 y 3NiO-SiO<sub>2</sub> sin Al (y, por tanto, poco activos) se mezclan físicamente con el aluminosilicato Al-M41 (Figura 3). Cabe señalar que la mezcla física produjo un desplazamiento de las bandas IR de  $\text{Ni}^{2+}$  asociado a  $\text{Ni}^{2+}(\text{Si-O})_2$  y a NPs de NiO hacia mayores frecuencias, aproximándose a los valores de estas especies en xNi-Al-M41.

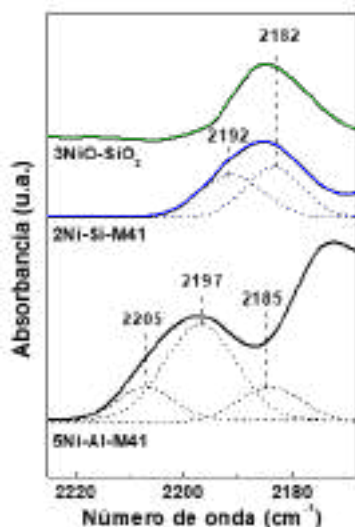


Figura 1. Espectros FTIR-CO a baja temperatura (-176 °C) en la región Ni-CO.

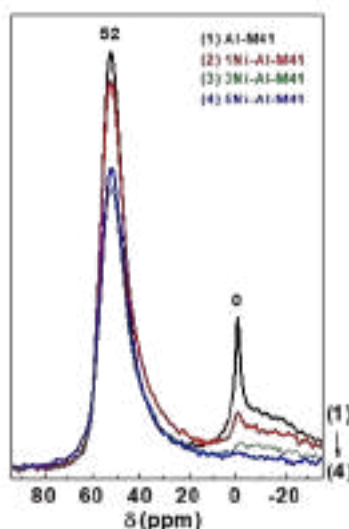


Figura 2. Espectros <sup>27</sup>Al RMN de xNi-Al-M41 a distintos contenidos de Ni (1-5%).

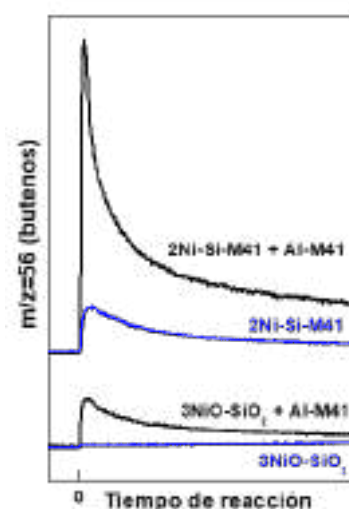


Figura 3. Evolución con el tiempo de la formación de butenos para catalizadores de Ni en materiales pura sílice y de sus mezclas físicas con Al-MCM-41.

#### 4. Conclusiones

La mayor actividad para la oligomerización de etileno de las especies activas de Ni ( $\text{Ni}^{2+}(\text{Si-O})_2$  y NPs de NiO) en aluminosilicatos (por ejemplo, Al-M41) respecto a materiales silíceos se debe a una interacción electrónica de éstas con Al cercanos, especialmente Al extra-red, por la cual aumenta su grado de insaturación y, en consecuencia, su reactividad catalítica.

#### Referencias

1. A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 2412-2426.
2. S. Moussa, P. Concepción, M.A. Arribas, A. Martínez, ACS Catal. 8 (2018) 3903-3012.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.073

## Catalizadores Ru-Zr-SBA-15 para la transformación de glucosa en sorbitol: influencia de la cantidad de zirconio y su especiación.

Jovita Moreno <sup>1\*</sup>, José Iglesias <sup>1</sup>, Gabriel Morales <sup>1</sup>, Juan A. Melero <sup>1</sup>, José Luis G. Fierro <sup>2</sup>, Rebeca Sánchez-Vázquez <sup>1</sup>, Alberto Cubo <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España.

<sup>2</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España.

\*Autor principal: [jovita.moreno@urjc.es](mailto:jovita.moreno@urjc.es)

### 1. Introducción

Actualmente, el sorbitol es un poliol altamente versátil con numerosas aplicaciones de elevado interés comercial como, por ejemplo, edulcorante, excipiente o humectante, entre otros usos<sup>1</sup>. Esta versatilidad ha supuesto que el sorbitol esté considerado como una de los compuestos clave (*'platform molecules'*) para abordar la transición de una industria química basada en recursos fósiles a otra basada en recursos renovables como la biomasa<sup>2</sup>. Convencionalmente, el sorbitol se produce mediante la hidrogenación de glucosa sobre catalizadores Níquel Raney. Estos sistemas catalíticos son económicos y bastante activos, aunque presentan algunas desventajas como su desactivación por *'leaching'* del metal, especialmente relevante en medios ácidos o con presencia de agentes quelantes. Una alternativa interesante es la sustitución del Ni por otros metales con capacidad hidrogenante como el Ru, que se ha mostrado altamente activo y bastante resistente a la desactivación en la hidrogenación de glucosa<sup>3</sup>. El comportamiento catalítico del Ru está muy condicionado por las características del soporte empleado, puesto que tiene una gran influencia sobre el grado de dispersión metálica, la estabilidad de los centros activos e, incluso, la selectividad hacia los productos de interés. En este contexto, la combinación del material SBA-15 con ZrO<sub>2</sub> (zirconia) se presenta como una alternativa prometedora, puesto que combina las buenas propiedades texturales del SBA-15 con la capacidad de la zirconia para incrementar la dispersión de otras fases metálicas<sup>4</sup>. En este trabajo se ha estudiado la capacidad hidrogenante de varios catalizadores bimetálicos preparados soportando centros de Ru y Zr sobre el material SBA-15. Se ha modificado la especie de Zr incorporada (Zr aislado y recubrimiento de ZrO<sub>2</sub>) y la carga de Ru, evaluándose sus efectos sobre el comportamiento catalítico del material final en la reducción de glucosa para producir sorbitol.

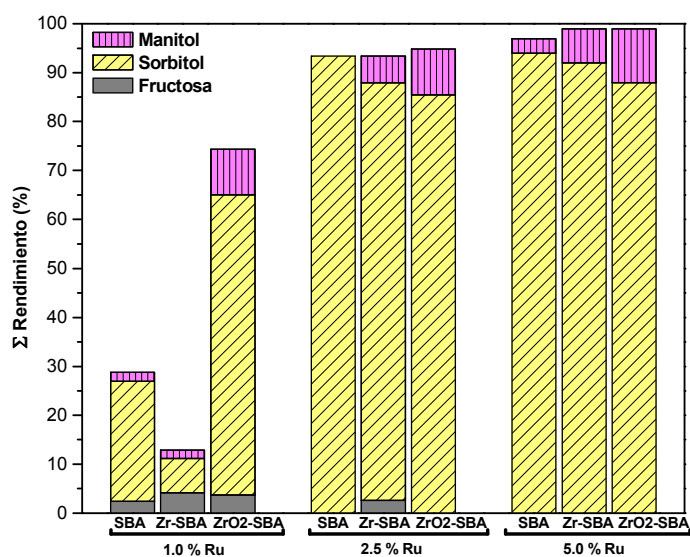
### 2. Experimental

Los materiales SBA-15, Zr-SBA-15 y ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 se prepararon de acuerdo a trabajos previos<sup>4-6</sup>. La incorporación del Ru se llevó a cabo mediante impregnación a humedad incipiente, partiendo de la cantidad apropiada de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O para conseguir catalizadores con un 1, 2,5 y 5 % en peso de Ru. Antes de su uso, los catalizadores fueron reducidos con H<sub>2</sub> a 300 °C y caracterizados mediante fisisorción de N<sub>2</sub>, DRX, ICP-OES, XPS y TEM. Los ensayos de hidrogenación se llevaron a cabo en una autoclave de 200 mL de capacidad a 150 °C y 40 bar de H<sub>2</sub>. En todos los casos, se partió de 150 g de una disolución acuosa de glucosa al 20 % en peso y se trabajó con una relación másica catalizador/sustrato de 0.005. Los productos de reacción se analizaron en un equipo HPLC *Agilent 1260 Infinity* con una columna *Hi-Plex Ca (Duo)* 300 x 6,5 mm y un detector ELS.

### 3. Resultados y discusión

La caracterización de los nueve catalizadores sintetizados (SBA-15, Zr-SBA-15 y ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 con un 1, 2,5 y 5 % en peso de Ru) mediante fisisorción de N<sub>2</sub> y DRX a bajo ángulo muestra que la incorporación del Ru y su posterior reducción implican una ligera modificación de la porosidad de los materiales de partida, aunque sin

alterar el ordenamiento mesoscópico inicial. Por su parte, los difractogramas a alto ángulo y las micrografías TEM indican que el grado de dispersión metálica del Ru es mayor empleando ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 como soporte. Esto es posiblemente debido a la interacción preferencial del Ru con los átomos de Zr que, en el caso del material ZrO<sub>2</sub>-SBA-15, se encuentran constituyendo un recubrimiento homogéneo de los mesoporos del SBA-15 en forma de capas de ZrO<sub>2</sub>. Los resultados de los ensayos catalíticos obtenidos en la hidrogenación de glucosa se presentan en la Figura 1. Se puede observar como la distribución de productos está claramente condicionada por el tipo de material empleado como soporte y por el contenido en Ru de los catalizadores. Así, en el caso de las muestras con un 1 % en peso de Ru, el soporte ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 permite una conversión de



**Figura 1.** Distribución de productos obtenidos en la hidrogenación de glucosa a las 6 h de reacción (condiciones de operación: 150 °C; 40 bar H<sub>2</sub>; [glucosa]<sub>INICIAL</sub>=20 % en peso, relación másica catalizador/glucosa=0.005)

glucosa y una producción de sorbitol considerablemente superiores a los materiales SBA-15 y Zr-SBA-15. Estos resultados parecen estar relacionados con la mejor dispersión metálica del Ru conseguida gracias a la presencia de ZrO<sub>2</sub>. Al incrementar el contenido en Ru, las diferencias detectadas entre los diferentes soportes son cada vez menores, obteniéndose una suma de rendimientos muy similar para los tres tipos de materiales. En estos casos, los cambios más importantes se observan en la distribución de productos, generándose más manitol en los catalizadores sintetizados a partir de ZrO<sub>2</sub>-SBA-15. De acuerdo a los perfiles cinéticos, este manitol procede principalmente de la isomerización del sorbitol, por lo que, tras 6 h, su concentración es mayor en aquellos sistemas en los que el sorbitol se produce a mayor velocidad (lo que ocurre empleando los

catalizadores Ru-ZrO<sub>2</sub>-SBA-15). Finalmente, la estabilidad de los catalizadores fue evaluada realizando estudios de reutilización. Los mejores resultados se obtuvieron de nuevo con las muestras Ru-ZrO<sub>2</sub>-SBA-15, que preservan su actividad catalítica tras el primer uso. Esto es debido a que el recubrimiento de ZrO<sub>2</sub> evita la coalescencia de los centros de Ru que tiende a ocurrir en medios acuosos.

#### 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos con los nueve catalizadores sintetizados y caracterizados (SBA-15, Zr-SBA-15 y ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 con un 1, 2,5 y 5 % en peso de Ru) indican que el recubrimiento de los mesoporos del material SBA-15 con capas de ZrO<sub>2</sub> es una técnica eficaz para incrementar el grado de dispersión metálica del Ru soportado previniendo, además, su aglomeración durante su uso en medios acuosos. Esto permite la obtención de catalizadores altamente activos y estables y, por tanto, muy competitivos en la hidrogenación de glucosa a sorbitol.

#### Referencias

1. J. Zhang, J. B. Li, S. B. Wu, Y. Liu, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 11799-11815.
2. J. J. Bozell, G. R. Petersen, Green Chem. 12 (2010) 539-554.
3. Z. Li, Y. Liu, S. Wu., BioResources 13 (2018) 1278-1288.
4. G. Morales, A. Osatiashtiani, B. Hernández, et al., Chem. Commun 50 (2014) 11742-11745.
5. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, et al., Science 279 (1998) 548-552.
6. J. A. Melero, F. F. Bautista, J. Iglesias, et al., Catal Today 195 (2012) 44-53.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.074

## Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19% efficient solar cells

**Alexander D. Jodlowski<sup>1,2\*</sup>, Cristina Roldán-Carmona<sup>1</sup>, Giulia Grancini<sup>1</sup>, Manuel Salado<sup>1,3</sup>, Maryline Ralaizarisoa<sup>4,5</sup>, Shahzada Ahmad<sup>3</sup>, Norbert Koch<sup>4,5</sup>, Luis Camacho<sup>2</sup>, Gustavo de Miguel<sup>2</sup>, and Mohammad Khaja Nazeeruddin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Sion, Switzerland.

<sup>2</sup>Universidad de Córdoba, Córdoba Spain.

<sup>3</sup>Abengoa Research, Spain.

<sup>4</sup>Humboldt-Universität zu Berlin, Germany.

<sup>5</sup>HelmholtzZentrum Berlin, Germany.

\*Principal author: [q82dajoa@uco.es](mailto:q82dajoa@uco.es)

Published Nature Energy, DOI: [10.1038/s41560-017-0054-3](https://doi.org/10.1038/s41560-017-0054-3)

### 1. Introduction

The most common perovskite arranges into  $APbX_3$ , ( $A = CH_3NH_3^+$  (methylammonium, MA) or  $CH_3(NH_2)_2^+$  (formamidinium, FA);  $X = Cl^-, Br^-$  or  $I^-$ ), which crystallizes in a three-dimensional (3D) network. Among different candidates, mixed ionic compositions of MA and FA cations to superior performance, with efficiencies close to 21% for  $(FAPbI_3)_{0.85}(MAPbBr_3)_{0.15}$  [ref. 1]. Nevertheless, these improvements in the efficiency of perovskite materials come with stability concerns, due to decomposition to the initial precursors, and intrinsic halide segregation with ambiguous long-term consequences. To overcome the stability issue, a few strategies have been proposed, including the exploration of alternative cations. Here we propose a perovskite based on the organic cation guanidinium ( $CH_6N_3^+$ , Gua) as a more stable and efficient alternative to the state-of-the-art  $MAPbI_3$ . In this work, we demonstrate that when combined with methylammonium in a mixed  $MA_{1-x}Gua_xPbI_3$  composition ( $0 < x < 0.25$ ) the Gua cation inserts in the crystal unit, forming a 3D perovskite with enhanced thermal and environmental stability. Our results widen the exploration of cations with a radius beyond the tolerance limit, while preserving a 3D structure and high photovoltaic performance. With this approach, solar cells display an average photoconversion efficiency (PCE) of  $19.2 \pm 0.4\%$  at enhanced stability.

### 2. Experimental

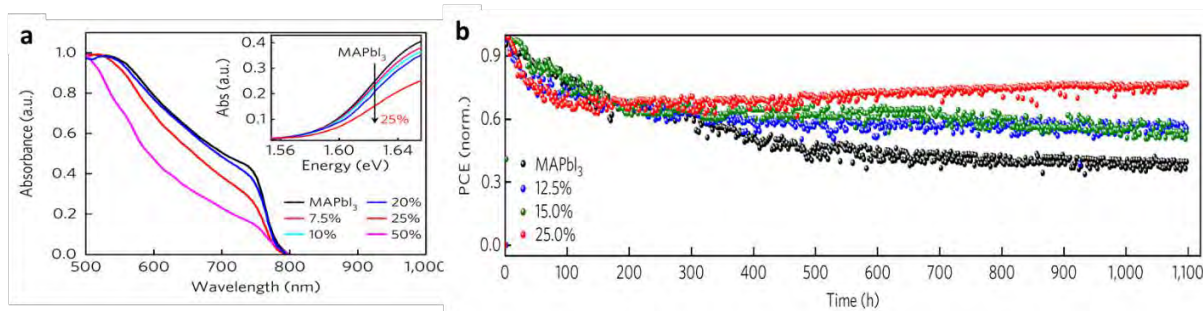
Perovskite solar cells were fabricated on F-doped  $SnO_2$  (NSG10) substrates previously cleaned by a sequential sonication treatment in a 2% Hellmanex solution, acetone and isopropanol, followed by ultraviolet–ozone treatment for 15 min. A compact blocking layer of  $TiO_2$  (bl- $TiO_2$ , 30 nm in thickness) was then deposited onto the fluorine-doped tin oxide (FTO) glass substrate by spray pyrolysis, using a titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution in ethanol (60% v/v), and then sintered at 450 °C for 30 min. A 200-nmthick layer of mesoporous  $TiO_2$  (mp- $TiO_2$ , 30 NR-D titania paste from Dyesol) was prepared by spin-coating a diluted  $TiO_2$  dispersion in ethanol, ratio 1:8 by weight, at 2,000 r.p.m. for 15 s followed by a sintering step at 500 °C for 30 min. Afterwards, the substrates were lithium-treated by spin-coating 40  $\mu$ l of tris (bis (trifluoromethylsulfonyl)imide) (Li-TFS) (14.67 mg  $ml^{-1}$  in acetonitrile) onto the mesoporous layer, followed by a sintering step at 500 °C for 30 min. Stoichiometric precursor solutions were prepared by mixing MAI, Gual (Dyesol) and  $PbI_2$  (TCI) in N,N'-dimethylsulfoxide (DMSO) with MAI/Gual gradually changing from 1:0 to 0:1, while keeping the  $PbI_2$  molarity equal to 1.25. The perovskite layers were then fabricated by using a two-

step spin-coating process (first step 1,000 r.p.m. for 10 s; second step 4,000 r.p.m for 30 s), and 15 s before the end of the programme, 100  $\mu\text{l}$  of chlorobenzene was poured onto the films, and then the substrates were annealed at 100  $^{\circ}\text{C}$  for 45 min. After this time, spiro-OMeTAD was spin-coated at 4,000 r.p.m., for 30 s from a chlorobenzene solution (28.9 mg in 400  $\mu\text{l}$ , 60 mmol) containing Li-TFSI (7.0  $\mu\text{l}$  from a 520 mg  $\text{ml}^{-1}$  stock solution in acetonitrile), TBP (11.5  $\mu\text{l}$ ) and Co(II)TFSI (10 mol%, 8.8  $\mu\text{l}$  from a 40 mg  $\text{ml}^{-1}$  stock solution) as dopants. Finally, a 70 nm gold electrode was evaporated.

### 3. Resultados y discusión

The incorporation of Gua preserves the optical properties of the material. Figure 1a shows the normalized absorption spectra for four typical  $\text{MA}_{1-x}\text{Gua}_x\text{PbI}_3$  thin films with  $x_{\text{Gua}} < 0.5$ , no significant changes in the shape of the spectrum are observed for mixtures containing  $x_{\text{Gua}} < 0.2$ , except a tiny but continuous shift in the absorption band edge, as illustrated in the inset of Fig. 1a. Yet,  $x_{\text{Gua}} > 0.2$  produces an appreciable lowering of the absorption capacity along with a blueshift of the band edge ( $\sim 0.02$  eV), indicative of a widening of the bandgap.

The device stability has been tested under AM1.5 G Sun illumination at maximum power point (MPP) tracking, for more than 1,000 hours, at 60  $^{\circ}\text{C}$  and under an Ar atmosphere. The results (Fig. 1b) reveal an enhanced stability for higher Gua contents, providing evidence of the beneficial effect on the material stability.



**Figura 1.** a) Ultraviolet–visible–near-infrared absorption spectra of typical  $\text{MA}_{1-x}\text{Gua}_x\text{PbI}_3$  films containing  $x \leq 0.5$  shown in Fig. 1. Inset: magnification of the band edge for mixed films containing  $x \leq 0.25$  of Gua. b) Thermal stability test of  $\text{MA}_{1-x}\text{Gua}_x\text{PbI}_3$  perovskite solar cells ( $x = 0, 0.125, 0.15, 0.25$ ) at 60  $^{\circ}\text{C}$  under continuous light illumination and MPP tracking in an argon atmosphere. The initial PCE for each cell was 18.77%, 18.97%, 18.11%, and 17.14%, respectively.

### 4. Conclusiones

We present a perovskite composition based on a combination of Gua/MA cations that exhibits superior photovoltaic performance and material stability compared with  $\text{MAPbI}_3$ . We demonstrate that the incorporation of large Gua cations unexpectedly forms a highly stable 3D crystalline structure, plausibly mediated by the increased number of H bonds within the inorganic framework. The prepared  $\text{MA}_{1-x}\text{Gua}_x\text{PbI}_3$  perovskite preserved the good optoelectronic properties associated with the organic lead halide materials, leading to a high PCE surpassing 20% for a Gua content of 14%. Our results emphasize the versatility of organic–inorganic lead halide perovskites and invite further exploration of organic cations including those that are beyond the limit of the tolerance factor.

### Referencias

1. D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Mohammad Khaja Nazeeruddin, M. Grätzel and A. Hagfeldt. Science Advances, (2016), Vol. 2, no. 1, e1501170.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.075

## **Hidrogenación de cinamaldehído en celda electroquímica tipo PEM: Optimización de la carga de metal activo y el pH durante la síntesis.**

**María José Torres\***, Paula Sánchez, Antonio de Lucas Consuegra, José Luis Valverde, Ana Raquel de La Osa

Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Castilla La Mancha, C. Real.

\* *María José Torres: mariajose.torres@uclm.es*

### **1. Introducción**

La hidrogenación selectiva de cinamaldehído (CMA) supone un reto debido a que la hidrogenación del doble enlace C=C se ve termodinámicamente favorecida frente a la hidrogenación de C=O [1]. Este compuesto tiene como principales productos de hidrogenación el hidrocinaldehído (HCMA, hidrogenación del enlace C=C) y el alcohol cinámico (CMO, hidrogenación del enlace C=O), ambos utilizados en la industria farmacéutica y de perfumería. Este proceso normalmente se realiza a escala industrial en condiciones de presión y temperatura elevadas mediante catálisis homogénea convencional, lo cual supone un elevado coste tanto de operación como de eliminación del catalizador y los disolventes, que pueden ser perjudiciales para el medio ambiente.

En este trabajo se propone como alternativa la hidrogenación electroquímica de cinamaldehído en una celda de intercambio protónico tipo PEM en condiciones suaves, produciendo el hidrogeno in-situ a partir de electrólisis de agua. Recientemente se ha demostrado la viabilidad de este proceso alternativo, optimizando variables como las condiciones de operación, el método de preparación del catalizador y el agente reductor más recomendable para conseguir la reducción de metal activo, pero son muchas las variables que influyen tanto en la conversión como en la selectividad hacia los productos de interés [2]. En este contexto, se ha demostrado que el método de síntesis del poliol modificado [3] proporciona los mejores resultados en cuanto a conversión. No obstante, dado que el tamaño de partícula influye en la selectividad hacia el alcohol insaturado [4] debido a un efecto estérico entre el grupo fenilo y la superficie metálica, en este trabajo se busca la optimización del tamaño de partícula-dispersión mediante el control del pH y la carga metálica durante la síntesis del cátodo, con el objetivo de conseguir una sinergia entre conversión y selectividad.

### **2. Experimental**

Los catalizadores empleados para el cátodo (denominados Pt/C-x-y, donde "x" es el contenido de Pt (% peso) e "y" la concentración molar de NaOH utilizada durante el proceso de síntesis) han sido sintetizados por el método del poliol modificado [3]. Este método consiste en una primera etapa de disolución durante una hora de la sal de metal activo en etilenglicol y una cantidad determinada de NaOH. Posteriormente se somete la mezcla a dos horas de agitación a 190 °C, seguida de la adición del soporte y 48 horas de agitación a temperatura ambiente. Finalmente, la mezcla se somete a un proceso de filtrado, lavado y secado 12 horas en estufa. El óxido de iridio utilizado como ánodo ha sido suministrado por Alfa Aesar con una pureza del 99 %. Los electrodos se preparan a partir de tintas, depositando el catalizador directamente sobre la membrana polimérica mediante aerografía (2 mg cm<sup>-2</sup> IrO<sub>2</sub> para el ánodo y 0,5 mg cm<sup>-2</sup> para el cátodo). Los experimentos de hidrogenación se han realizado a 70 °C en una celda PEM (4 cm<sup>2</sup>) provista de calentamiento y control de temperatura. En todos los casos se han realizado cronopotenciometrías de una hora de duración a una intensidad de 0,05 A. Se ha empleado un caudal de alimentación a ambas cámaras de 1 ml min<sup>-1</sup>, utilizando agua milli-Q como corriente anódica (en modo de recirculación) y 100 ppm de CMA disueltos en 2-propanol como disolución catódica (modo de operación en continuo). El posterior análisis de dichas muestras se ha realizado en un cromatógrafo de gases provisto con un detector ionizador de llama (Agilent 7820A). Todos

los catalizadores sintetizados han sido caracterizados tanto químico-física (DRX, reducción a temperatura programada, titración ácido base, adsorción/desorción con nitrógeno, espectroscopía de plasma ICP), como electroquímicamente (reacción de oxidación y evolución de hidrógeno, voltametrías de desactivación).

### 3. Resultados y discusión

En primer lugar, se han sintetizado catalizadores con diferentes cargas de Pt (10, 15, 17,5 y 20 % en peso) con el fin de estudiar la influencia de la carga de metal activo en los resultados electrocatalíticos. A partir de los resultados recogidos en la Tabla 1, puede observarse que, en todos los casos, la hidrogenación electrocatalítica de cinamaldehído ofrece una mayor selectividad hacia CMO (favoreciendo la hidrogenación del enlace C=O). Por otro lado, a pesar de que la condensación aldólica derivada de la utilización de disolventes polares (como 2-propanol) genera compuestos no deseados, la proporción de estos compuestos es inferior a la observada en reacciones de hidrogenación convencional a elevadas presiones (60 – 95 %) [5, 6]. Especialmente en el caso del catalizador Pt/C-15-0,2, puede observarse que los valores de conversión y rendimiento a CMO son más altos, lo que puede ser debido a un compromiso entre la carga metálica y el incremento de dispersión que ofrece una distribución más eficiente de los centros activos.

En segundo lugar, una vez optimizada la carga de Pt (cátodo), se modificó la concentración de NaOH utilizada en la síntesis para controlar el pH y, en consecuencia, el tamaño de partícula-dispersión para estudiar su influencia en los resultados electrocatalíticos. El catalizador Pt/C-15-0,05 muestra mayor selectividad hacia CMO. Esto puede deberse, además de a un mayor tamaño de partícula, a que la estructura corrugada Pt (1 0 0) presente en el catalizador, y que se encuentra en menor proporción en los otros catalizadores, favorece la hidrogenación hacia este doble enlace. Sin embargo, este aumento de tamaño de partícula lleva consigo una disminución de los centros activos y dispersión que hacen que la conversión sea menor. En este sentido, resulta más interesante aumentar la concentración de NaOH a 0,2 M, ya que se da lugar a un catalizador (Pt/C-15-0,2) que presenta un efecto sinérgico entre la disposición cristalina Pt (1 0 0) (observada mediante caracterización electroquímica), y la disminución de tamaño de partícula, que resulta en un aumento del rendimiento hacia CMO.

**Tabla 1.** Resultados de hidrogenación electroquímica de cinamaldehído.

Catalizador	Conversión CMA (%)	Selectividad (%)				Rendimiento CMO (%)
		HCMA	CMO	HCMO	Otros	
<b>Influencia de la carga metálica (cátodo)</b>						
Pt/C – 10 – 0,2	12,2	9,4	24,8	3,5	62,3	3,0
Pt/C – 15 – 0,2	22,0	9,3	18,0	4,9	67,8	4,0
Pt/C – 17,5 – 0,2	18,4	4,1	12,7	3,2	80,0	2,3
Pt/C – 20 – 0,2	13,6	15,6	25,4	8,5	50,5	3,4
<b>Influencia del pH durante la síntesis del catalizador catódico</b>						
Pt/C – 15 – 0,05	7,8	19,8	31,1	6,7	42,4	2,4
Pt/C – 15 – 0,2	22,0	9,3	18,0	4,9	67,8	4,0

### 4. Conclusiones

Se ha comprobado que el proceso de hidrogenación electroquímica de cinamaldehído genera mejores resultados de conversión y selectividad cuando se utiliza una carga de metal activo del 15 % en Pt en el cátodo y una concentración de NaOH en el proceso de síntesis del poliol modificado de 0,2 M.

### Referencias

1. I. Szatmári, G. Papp, F. Joó, A. Kathó. Inorg. Chim. Acta 472 (2018) 302 – 306.
2. Y. Li, Z.G. Li, R.X. Zhou. J. Mol. Catal. 279 (2008) 140 – 146.
3. E.A. Baranova, T. Amir, P.H.J. Mercier, B. Patarachao, D. Wang, Y. Le Page. J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 1767 – 1777.
4. P. Gallezot, D. Richard, Catal. Rev. 40 (1998) 81 – 126.
5. L. Zhang, J.M. Winterbottom, A.P. Boyes, S. Raymahasay. J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (1998) 264 – 272.
6. F. Leng, I. C. Gerber, M.R. Axet, P. Serp, Cr. Chim. 21 (2018) 346 – 353.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.076

## **Producción de líquidos orgánicos mediante reformado electroquímico de etanol en celda PEM: influencia del pH durante el proceso de síntesis.**

**Alberto Rodríguez Gómez\*, Ana Raquel de La Osa, Antonio de Lucas Consuegra, José Luis Valverde**

Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Castilla La Mancha, C. Real.

\* *Alberto Rodríguez Gómez:* [Alberto.RGomez@uclm.es](mailto:Alberto.RGomez@uclm.es)

### **1. Introducción (tamaño de letra 11 y en negrita)**

En los últimos años, el bioetanol se ha convertido en una de las alternativas más prometedoras a los combustibles fósiles tradicionales. No obstante, su exceso de producción tanto a escala mundial (crisis del biodiesel) como nacional (excedentes en la producción del vino y residuos de alcoholeras), provoca que se estén planteando diferentes vías para su transformación. Con el fin de superar los inconvenientes observados en los procesos catalíticos convencionales de conversión de bioetanol (limitaciones en selectividad, problemas de desactivación...), en este trabajo se propone la alternativa electrocatalítica en la que se busca producir de forma simultánea hidrógeno en el compartimento catódico y moléculas orgánicas de interés industrial en el anódico de un reactor electroquímico, constituyendo una buena alternativa para la revalorización de este compuesto. Estudios recientes [1] han demostrado la viabilidad de los alcoholes ligeros para la generación de hidrógeno mediante esta tecnología, por lo que es importante destacar que la investigación actual se centra en maximizar los productos obtenidos en el compartimento anódico (acetaldehído, ácido acético y acetato de etilo). Destaca el acetaldehído como intermedio importante en la síntesis orgánica, utilizado como materia prima para la síntesis de multitud de productos. Industrialmente se obtiene por el proceso Wacker, el cual es muy exigente en términos energéticos, presentándose la vía electrocatalítica como una opción más eficiente para su producción. Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se llevó a cabo el reformado electrocatalítico de etanol, operando en un reactor electroquímico de membrana polimérica (celda tipo PEM), utilizando catalizadores anódicos de PtRu/C sintetizados mediante el método del poliol modificado. En particular, en este trabajo se estudia la influencia del control del pH durante la síntesis del catalizador en el tamaño de partícula y la generación de la aleación PtRu, con el objetivo de conseguir un mayor rendimiento electrocatalítico, centrado en la producción de compuestos líquidos de interés.

### **2. Experimental**

Los catalizadores utilizados en el compartimento anódico se sintetizaron mediante el método del poliol modificado, el cual consta de una primera etapa en la que se mezclan los precursores de la fase activa con etilenglicol y una cantidad específica de NaOH para regular el pH. Posteriormente se eleva la temperatura a 190 °C durante 2 horas dando lugar a la etapa de reducción (in situ) del catalizador. Finalizado ese tiempo, se añade el soporte (Carbon Vulcan XC-72) generando una suspensión coloidal la cual se mantiene en agitación durante 48 horas. Por último se lleva a cabo un proceso de filtrado y lavado con agua desionizada y secado durante 12 horas. Mediante este método se obtuvieron catalizadores al 60% en peso, denominados PtRu-x, siendo "x" la concentración de NaOH empleada durante el proceso de síntesis, 0,1-0,3 mol/l. Para el compartimento catódico se utilizó un catalizador comercial de Pt/C 20% (Alfa Aesar). Los electrodos se prepararon a partir de tintas, depositando el catalizador directamente sobre la membrana (Nafion 180 µm) mediante aerografía (0,5 mg/cm<sup>2</sup> para el cátodo y 1,5 mg/cm<sup>2</sup> para el ánodo). El proceso de electro-reformado se llevó a cabo en un reactor tipo PEM con un área efectiva de 5 cm<sup>2</sup> a 1 atm y 80 °C. En el compartimento anódico se alimentó una corriente 4 M de etanol/agua (1,15 ml/min) y en el catódico únicamente agua desionizada (1,5 ml/min), con el objetivo de mantener hidratada la membrana. Se

llevaron a cabo voltametrías lineales preliminares y cronopotenciometrías de 1 h de duración, aplicando varios niveles de intensidad (0,2-0,8 A). La composición del efluente anódico para cada nivel de intensidad se analizó en un cromatógrafo de gases provisto con un detector ionizador de llama. Finalmente se llevaron a cabo ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para identificar las diferentes resistencias (eléctrica y de transferencia de iones) que intervienen en el proceso. Los catalizadores fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas físico-químicas: espectroscopía de plasma ICP, difracción de rayos X, reducción a temperatura programada, titración ácido base, adsorción/desorción con nitrógeno.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados de caracterización (DRX) mostraron la existencia de Ru y Pt en estado metálico en los catalizadores sintetizados, por lo que no todo el metal presente en el catalizador se invierte en formar una posible aleación PtRu. No obstante, el tamaño de partícula de Pt varía en función de la adición de NaOH durante el proceso de síntesis. Se obtuvieron así catalizadores con un tamaño de partícula comprendido entre <3 (PtRu/C-0.3) y 8 nm (PtRu/C-0.1), respectivamente. Asimismo, partir de los perfiles TPR se observó que el empleo de una mayor concentración de NaOH durante la síntesis, no solo facilitaba la reducción del tamaño de partícula, sino que favorecía la formación de la aleación PtRu [2]. La combinación de ambos factores hacen que el catalizador PtRu/C-0.3 dé lugar a un mayor rendimiento en todos los ensayos de electro-reformado, presentando una densidad de corriente (relacionada con la producción de H<sub>2</sub>) superior (500 mA/cm<sup>2</sup>) y consumos de 15-27 kWh/Kg de H<sub>2</sub> (la mitad respecto a los 30 -40 kWh/Kg de H<sub>2</sub> obtenidos con PtRu/C-0.1). Respecto a la producción de líquidos orgánicos, en ambos casos se generan acetaldehído (compuesto mayoritario), acetato de etilo y ácido acético, aumentando la selectividad a estas dos últimas moléculas conforme aumenta el potencial. No obstante, a pesar de que el empleo del catalizador PtRu/C-0.3 generaba una concentración de estos compuestos líquidos ligeramente inferior, su bajo consumo hace de este catalizador una alternativa prometedora. En la Fig 1. Se representa la producción de acetaldehído para los dos catalizadores junto al consumo total por kg de producto (H<sub>2</sub> + líquidos orgánicos producidos).

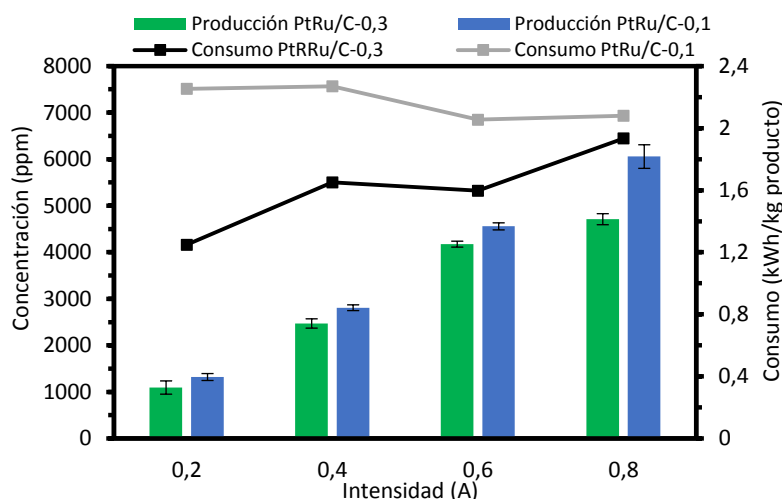


Figura 1. Producción de acetaldehído y consumo por kg de producto para los diferentes catalizadores.

### 4. Conclusiones

En base a los resultados de caracterización obtenidos, el empleo de una concentración de NaOH mayor durante el proceso de síntesis da lugar a un catalizador con menor tamaño de partícula de Pt y mayor porcentaje de aleación PtRu. Esto se traduce en un catalizador más activo hacia el proceso de reformado electrocatalítico de etanol, exhibiendo menores consumos por kg de producto total.

### Referencias

- 1.A.R. de la Osa, A. Calcerrada Martínez, J. Valverde, Appl Catal B-Environ 2015. **179**: p. 276-284.
- 2.T. Mahmood, J.O. Williams, R. Miles, J. Catal 1981. **72**(2): p. 218-235.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.077

## Heterogeneización del proceso continuo para la conversión de glicerol a *Solketal* utilizando un catalizador estructurado monolítico de base carbonosa

V. Domínguez-Barroso\*, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. E-29071, Málaga, España

\* email: [vanesadominquez@uma.es](mailto:vanesadominquez@uma.es), [concepcionhd@uma.es](mailto:concepcionhd@uma.es)

### 1. Introducción

El excedente de glicerina que en España llega a representar 200.000 toneladas/año en parte derivado de la producción de biodiesel que lo convierte en un producto valorizable químicamente y algunas estrategias catalíticas en desarrollo se muestran en la **Figura 1**.



Figura 1. Rutas de valorización de la glicerina.

Por otro lado, la producción de fenol genera sobreproducción de acetona por lo que combinando estos excedentes a través de una estrategia catalítica permite la valorización y el aprovechamiento de dichos compuestos orientado a la producción de un aditivo oxigenado (solketal). Aditivo que reduce la emisión de partículas, mejora la lubricidad y propiedades de flujo en frío y el índice de octano en los combustibles líquidos para el transporte.

El objetivo principal de este trabajo ha sido la heterogeneización del proceso de acetilación de glicerol para operación en continuo, utilizando un catalizador ácido estructurado de base carbón, para producción sostenible de solketal y como aproximación inicial para escalado industrial.

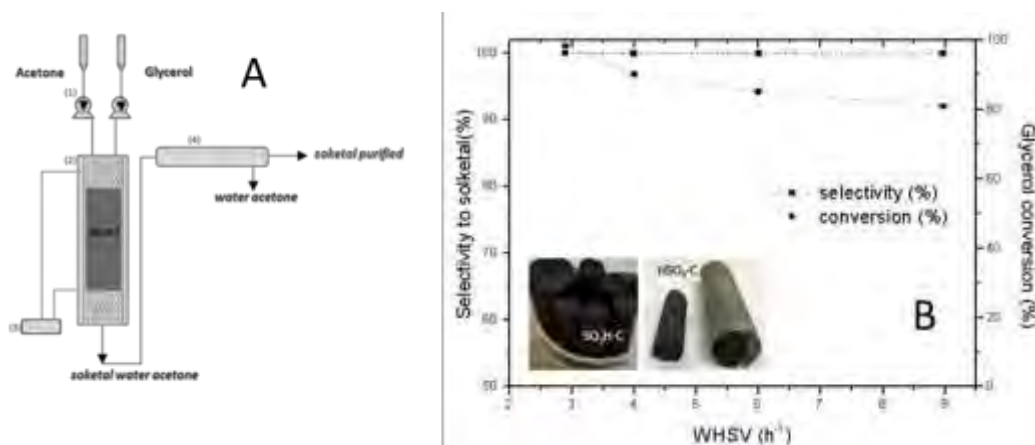
### 2. Experimental

Se ha establecido una metodología para la síntesis de un catalizador ácido conformado en forma de espiral ( $L=0.9$  cm;  $d=0.6$  cm), de base carbonosa con capacidad de incorporar hasta un 20% de grupos ácidos tipo sulfónico ( $-HSO_3$ ). El soporte estructurado de base carbono se prepara a partir de una celulosa mediante pirólisis entre 600 y 800 °C en atmósfera inerte, seguido de un proceso de activación por oxidación química ( $HNO_3$ , 3M). Para la incorporación de la función ácida se empleó un derivado órgano-sulfónico mediante impregnación y el material una vez seco, fue activado a 300 °C a 2 °C.min<sup>-1</sup> en atmósfera de  $N_2$ . Se caracterizó mediante CNH, sorptometría de  $N_2$ , DRX, XPS, HRTEM, y espectroscopia FTIR y Raman.

Los ensayos se realizaron en un reactor estructurado y diseñado para operar en continuo y en régimen isoterma, tal y como se muestra en el esquema de la **Figura 2A**, en el que se coalimenta acetona-glicerol de forma independiente; evaluando la razón molar de alimentación ( $A/G$ , Glicerol: Acetona=1:2 - 1:10), temperatura de reacción (r.t. a 60 °C) y WHSV (2-9 h<sup>-1</sup>). El producto de la reacción se analiza en línea mediante, IR (índice de refracción) FTIR y GC-MS y las propiedades del producto separado, se midieron según los métodos estandarizados para los combustibles y aditivos.

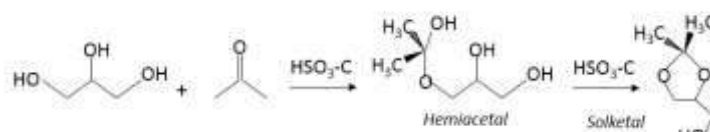
### 3. Resultados y discusión

El catalizador desarrollado presenta un alto desarrollo superficial (asociado con una alta microporosidad) del orden de los  $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y una densidad superficial de centros ácidos próxima a  $3 \text{ mmol H}^+ \cdot \text{g}^{-1}$  (por titulación) asociada a la presencia únicamente de grupos ácidos sulfónicos (registrados mediante XPS y FTIR). Datos anteriores y realizados en *batch* han permitido estimar datos cinéticos y establecer que la conversión de glicerol aumenta al aumentar la relación molar de alimentación (A/G) alcanzándose los máximos valores de conversión para una razón molar 8/1 y un tiempo mínimo de residencia de 15 min, cuando se opera a temperatura próxima al punto de ebullición de la acetona. En la **Figura 2B** se presenta la influencia de la velocidad espacial (WHSV,  $\text{h}^{-1}$ ), expresada como la razón entre el flujo de glicerol y la masa de catalizador, sobre la conversión de glicerol y la selectividad a solketal con una A/G=8/1 y una temperatura de operación de  $60^\circ\text{C}$ . La conversión del glicerol aumenta al disminuir el WHSV y es completa para  $\text{WHSV}=2.9 \text{ h}^{-1}$  y de forma selectiva a solketal (*2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol*).



**Figura 2. (A)** Esquema del sistema de reacción de flujo continuo. **(B)** Efecto de la velocidad espacial (WHSV,  $\text{h}^{-1}$ ) en la selectividad a Solketal y la conversión del glicerol empleando una razón molar A/G=8/1 y una temperatura de operación de  $60^\circ\text{C}$ .

El mecanismo sigue la ruta en dos etapas que involucra a los centros ácidos accesibles del catalizador: la de formación del hemiacetal y la transformación preferente del hemiacetal en el acetal de anillo pentagonal, confirmado mediante GC-MS tal y como se indica en la **Figura 3**.



**Figura 3.** Mecanismo de reacción de acetilación de glicerol con el catalizador  $\text{HSO}_3\text{-C}$

El producto resultante presenta un índice de refracción de 1.441, una viscosidad medida a  $40^\circ\text{C}$  de  $4,461 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  y un punto de congelación de  $-20^\circ\text{C}$ . Se han analizado mezclas de biodiesel de palma-solketal obtenidos con contenidos de hasta el 5% y se ha comprobado el rango de influencia de la fracción añadida en las propiedades en frío y lubricidad del biodiesel.

### 4. Conclusiones

Se ha desarrollado un catalizador estructurado de base carbonosa hidrofóbica y funcionalizado con grupos sulfónicos estables no lixiviables, que permite la operación en continuo del proceso de acetilación del glicerol con acetona para la obtención de solketal de forma eficiente y se han establecido los parámetros operacionales y espaciales para su posible escalado.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.078

## Catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con Cu eficientes en el reformado con vapor de metanol para la producción de corrientes enriquecidas en hidrógeno

R. González-Gil<sup>1,2\*</sup>, C. Herrera<sup>2</sup>, M.A. Larrubia<sup>2</sup>, I.S. Pieta<sup>1</sup>, L.J. Alemany<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland.

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, España.

\*Autor principal: [rafaelgg@uma.es](mailto:rafaelgg@uma.es), [lujjo@uma.es](mailto:lujjo@uma.es)

### 1. Introducción

En el marco de las estrategias para reducir las emisiones y el mantenimiento del rendimiento de los motores diésel, la inyección conjunta de H<sub>2</sub>-diésel y los nuevos combustibles con un mejor balance de carbono para motores térmicos son las dos rutas más adecuadas para lograr cero emisiones para aumentar la vida útil en el corto plazo de las actuales motorizaciones diésel.

El DME y el Metanol (MeOH) pueden ser usados como combustible directo y co-alimentados con los actuales combustibles reducen las emisiones asociadas a NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y partículas. También, estos oxigenados, pueden ser reformados de manera eficiente a hidrógeno a temperaturas medias-bajas. El reformado de DME es un proceso secuencial de dos reacciones acopladas: la que corresponde a la hidrólisis para formar metanol y una segunda de reformado del metanol producido; siendo por tanto necesarios catalizadores bifuncionales<sup>[1]</sup>. De tal manera que los soportes no reducibles de carácter ácido convencionalmente empleados han sido  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y zeolitas HZSM5, que favorecen la etapa de hidrólisis<sup>[2,3]</sup>. En cuanto al *redox* los catalizadores basados en Cu permiten obtener resultados prometedores tanto para el DME-SR como para el MeOH-SR; sin embargo y debido a los problemas de sinterización resulta obligado la búsqueda de nuevas formulaciones. Por ejemplo, sistemas bimetálicos soportados tipo Cu-M, con los que se logra una mejora en la dispersión del Cu a través de la interacción con el metal (M) y el soporte. Por otro lado, la intensificación de los procesos, como el de reformado de oxigenados, se logra diseñando dispositivos de espacio finito y volumen mínimo que ofrecen una alta tasa de transferencia térmica y garantizan un tiempo de difusión corto, con parámetros operacionales optimizados para la generación de corrientes enriquecidas en hidrógeno en microrreformadores.

En el presente trabajo se presentan los resultados correspondientes al estudio del reformado con vapor de MeOH, como segunda etapa en el DME-SR, empleando catalizadores soportados de base Ni modificados con Cu eficientes y un avance de los resultados preliminares de un micro-reformador catalítico alimentado con MeOH.

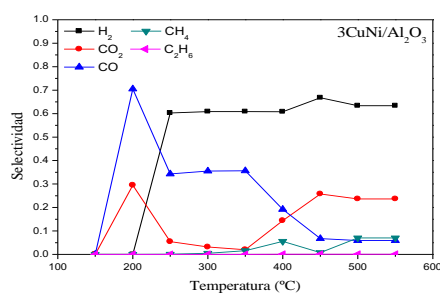
### 2. Experimental

Se sintetizaron catalizadores bimetálicos con base Ni (20%p) modificados con Cu (0,5–3%p) mediante impregnación por humedad incipiente en múltiples etapas con calcinación intermedias (1. Ni/@450°C, 4h. 2. Cu/@500°C, 4h) empleando alúmina como soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Puralox TH 100/150 de Sasol, A<sub>BET</sub>=144m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, V<sub>p</sub>=0.97cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>). Los catalizadores fueron caracterizados mediante DRX, HRTEM y XPS y TPR-H<sub>2</sub>. Con objeto de analizar el mecanismo de reacción se realizaron ensayos de reactividad *in situ* mediante espectroscopia infrarroja FTIR; empleando pulsos de DME y DME+H<sub>2</sub>O y análisis de la respuesta espectral en función de la temperatura en el rango entre los 50 y los 550 °C. Los estudios de reactividad de los materiales sintetizados para encontrar una razón Ni/Cu optimizada, se realizaron en un reactor continuo de lecho fijo en régimen isoterma (di=9 mm) y análisis mediante cromatografía de gases (Agilent 7820A) operando a 3.000 h<sup>-1</sup> y alimentando mezclas según la razón H<sub>2</sub>O/DME próxima a la estequiométrica.

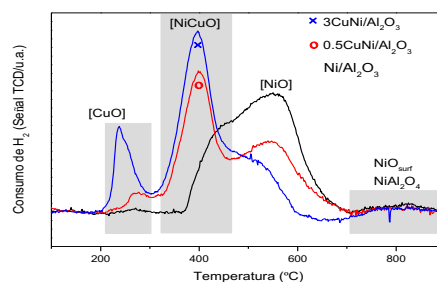
Se diseñó, construyó y empleó un micro-reactor para alimentación de DME/MeOH con una configuración de cinco canales internos paralelos con tamaños de 0,5x0,5x30 mm; en el que se deposita-ancla la fase activa (Cu-Ni) para operar con ultracortos tiempos de contacto, con la idea de evaluar la producción de corrientes enriquecidas de hidrógeno para una posible aplicación de generación *on board*.

### 3. Resultados y discusión

El catalizador 3CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha mostrado un mejor comportamiento en términos de actividad, selectividad y estabilidad. La presencia de especies reducidas mixtas parcialmente reducidas Cu-Ni (Cu<sup>+1</sup> y Ni<sup>+2</sup>, XPS), favorece la segunda de las etapas del proceso de reformado del DME, que corresponde a la etapa de reformado de metanol (MeOH-SR), logrando conversión completa de MeOH, selectividad a H<sub>2</sub> próxima al 70% y con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>≈3 a partir de los 350°C (**Figura 1**). De los perfiles TPR (**Figura 2**) se ha podido comprobar que coexisten especies CuO y Cu-Ni-Ox. A 400°C destaca una señal simétrica que ha sido relacionada con la formación de especies mixtas Ni-Cu-Ox nanodispersas parcialmente enriquecidas en Cu (HRTEM-EDX), cuya población depende de la razón atómica Cu/Ni. Partículas con propiedades diferenciadas, por estructura, asimetría en la composición y funcionalidad, cuya presencia justificaría los datos de actividad, en términos de conversión/selectividad, registrados en el reformado de metanol.



**Figura 1.** Distribución de productos para el proceso MeOH-SR en función de la temperatura de reacción con el catalizador 3CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figura 2.** TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores bimetalicos CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.5-3%wt.Cu, 20%wt.Ni) y el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En cuanto a los resultados registrado en el microreformador (volumen útil de 0,03 cm<sup>3</sup>), empleando un *coating* Cu/Ni con la misma relación atómica que para el catalizador 3CuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, operando con una razón de alimentación vapor/metanol=3, de forma isoterma a 400 °C y una velocidad espacial cercana a 150.000 h<sup>-1</sup> y durante 5 horas de operación se consigue, de forma estable y constante, una conversión casi completa del metanol alimentado, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> como gases mayoritarios en una razón próxima a 3 y CH<sub>4</sub>, CO y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en concentración inferior al 5% como corriente combustible de salida en base seca; que es susceptible de ser coinyectada en motores térmicos diésel.

### 4. Conclusión

Se ha comprobado la eficacia del sistema bimetalico CuNi en la producción de corrientes enriquecidas de hidrógeno por reformado de metanol. Así, la incorporación de Cu, modifica la estructura del sistema catalítico estabilizando las especies de Ni a través de la formación de especies mixtas Cu-Ni-Ox nanodispersas enriquecidas parcialmente en Cu que mejoran los resultados en términos de conversión y selectividad. Esta formulación Cu-Ni optimizada ha sido la empleada en un micro-reformador alimentado por metanol obteniendo una corriente combustible H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> con una razón volumétrica próxima al termodinámico a partir de los 350°C.

### Referencias

1. D. Kim, G. Park, B. Choi, Y. Kim. *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 29210–29221
2. R. González, C. Herrera, M.A. Larrubia, P. Kowalik, I. Pieta, L.J. Alemany, *Int. J. of Hydrogen Energy* 41 (2016) 19781-19788
3. X. Deng, et al., *Int. J of Hydrogen Energy* 44 (2019) 2417-2425

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.079

## Materiales híbridos multifuncionales para la producción de combustibles solares por fotosíntesis artificial

Alba García-Sánchez, Carmen G. López-Calixto, Elena Alfonso, Patricia Reñones, Miguel Gómez, Ignacio Villar, Mariam Barawi, Fernando Fresno, Marta Liras, Víctor A. de la Peña O'Shea\*

<sup>1</sup>Unidad de Procesos Fotoactivados. Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, Parque Tecnológico de Móstoles, 28935 Móstoles (Madrid).

\*Autor principal: victor.delapenya@imdea.org

### 1. Introducción

Uno de los procesos de valorización de mayor interés desde el punto de vista del impacto medioambiental es el de la fotosíntesis artificial, que supone no sólo un camino para la reducción y reutilización de las emisiones de CO<sub>2</sub>, sino también una forma de almacenamiento de la energía solar mediante la obtención de los llamados combustibles solares. Este proceso supone un reto tecnológico debido a su complejidad y a la estabilidad de la molécula de CO<sub>2</sub> [1].

En estos procesos, el fotocatalizador juega un papel fundamental ya que desempeña varias funciones clave, tales como la absorción de la luz y la generación de pares electrón-hueco, permitiendo la separación y la migración de las cargas generadas a los centros activos superficiales, donde tienen lugar las reacciones de activación y conversión. La fotorreducción de CO<sub>2</sub> es una reacción muy compleja que implica el acoplamiento de varios procesos multielectrónicos que tienen lugar en escalas de tiempo diferentes y dan lugar fundamentalmente a la formación de moléculas con diferente grado de reducción, que van desde el ácido fórmico hasta el metano en función de la naturaleza del fotocatalizador [2].

En este sentido, se han desarrollado diferentes alternativas que permiten incrementar la cantidad de luz aprovechada y controlar los procesos multielectrónicos que tiene lugar a continuación. Entre estas estrategias destacan: 1) el dopaje con elementos metálicos y no metálicos; 2) El uso de sensibilizadores; 3) El uso estrategias de ingeniería de band-gap para tener un control de las bandas de conducción y valencia para adecuarlas a la reacción deseada; 4) el uso de co-catalizadores de tipo óxido y/o metal; y más recientemente los materiales híbridos, como pueden ser 5) las heterouniones de semiconductores órgano-inorgánicas o 6) los polímeros de coordinación como los MOFs o los COFs.

Por otra parte, la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> aún presente numerosas incertidumbres en cuanto al mecanismo de reacción, las etapas y las especies activas involucradas en el proceso, siendo necesario profundizar a diferentes niveles en el entendimiento de los procesos estructurales, superficiales y optoelectrónicas que influyen en el mecanismo fotorreducción de CO<sub>2</sub> de una manera global [3].

Teniendo en cuenta la alta estabilidad de la molécula de CO<sub>2</sub>, así como la complejidad de la reacción es necesario abordar el problema desde diversos puntos de vista: materiales, mecanismos de reacción y reactores. El presente trabajo muestra los resultados usando fotocatalizadores híbridos multifuncionales para la producción de combustibles solares por fotosíntesis artificial.

### 2. Experimental

El presente trabajo presenta la comparación de diferentes materiales híbridos, principalmente basados en la combinación de óxidos inorgánicos semiconductores (OIS) y polímeros conjugados porosos (PCP). Dichos polímeros fueron sintetizados a través de una reacción de acoplamiento de Sonogashira y posteriormente se combinaron con OIS usando diferentes en proporciones de 1 a 15 % en peso de PCP [4].

Todos estos materiales, fueron extensamente caracterizados con el fin de determinar sus propiedades, químicas, texturales, estructurales y morfológicas de todos los materiales. Esta caracterización se completó con el estudio de su estructura electrónica por medio del uso de diferentes técnicas espectroscópicas y electroquímicas (UV-vis, XPS; voltametría cíclica, Espectroscopia de impedancias entre otras) en combinación con cálculos teóricos. Adicionalmente, estos estudios se completaron por una parte con la determinación de las dinámicas de carga por medio de espectroscopia de absorción de estados transitorios

y fluorescencia en tiempo resuelto. Finalmente, se realizaron diferentes experimentos de caracterización in-situ por medio de diferentes técnicas espectroscópicas (NAP-XPS, FTIR y Raman).

Todos estos catalizadores se estudiaron en la fotorreducción de CO<sub>2</sub> usando un reactor en continuo, en fase gas, a 2 atm y 50°C utilizándose 4 lámparas UV (365 nm, de 6W de potencia). La composición del gas se analizó con un cromatógrafo de gases equipado con tres detectores, un TCD y dos FID (Bruker 40GC).

### 3. Resultados y discusión

En primer lugar se evaluó la actividad y estabilidad de los materiales híbridos en la producción de H<sub>2</sub> en presencia de metanol como agente de sacrificio. Tanto el polímero, como el fotocatalizador híbrido muestran una mayor producción de H<sub>2</sub> que en el caso de TiO<sub>2</sub>. Obtenidose el mejor rendimiento en el caso del sistema IEP-1 @ T-10 con producciones muy elevadas y una estabilidad superior a las 70h. La actividad de los fotocatalizadores híbridos es considerablemente mayor que la suma de los componentes individuales que confirman la existencia de un efecto sinérgico.

Los materiales híbridos también muestran una mejora dramática de la reactividad en la fotorreducción de CO<sub>2</sub>, observándose una mejora en la producción de todos los productos. La variación de la proporción de polímero revela que, al igual que en la producción de H<sub>2</sub>, también se obtiene un máximo de eficiencia con IEP-1@T-10. Los materiales híbridos también muestran un gran cambio en la selectividad, mejorando la producción relativa de CH<sub>4</sub> en comparación con la de CO y promoviendo la selectividad a H<sub>2</sub>.

Para comprender este comportamiento sinérgico del material híbrido, es necesario comprender los procesos de separación, transporte y transferencia de carga provocados por la acción de la luz durante la reacción. Por ello, es necesaria una caracterización profunda de los fotocatalizadores optoelectrónicos y operativos en diferentes escalas de tiempo. La estructura de la banda electrónica de polímero conductor y TiO<sub>2</sub> se determinó mediante la combinación de técnicas teóricas, electroquímicas, ópticas y de superficie. El diagrama de Mott-Schotky revela una conductividad de tipo p para IEP-1 mientras que TiO<sub>2</sub> es un tipo. Las mediciones de absorción transitoria muestran cambios en la dinámica de transferencia de carga de TiO<sub>2</sub>, polímeros y materiales híbridos. Los experimentos en presencia de donantes y aceptadores de electrones muestran también cambios asociados a los procesos de dinámica de cargas.

### 4. Conclusiones

Estos nuevos materiales híbridos actúan como fotocatalizadores en la producción de combustibles solares, tanto en producción de H<sub>2</sub> como en la fotorreducción de CO<sub>2</sub>. En el caso del primer proceso los híbridos producen un aumento en la producción de hidrógeno, mientras que en la fotorreducción de CO<sub>2</sub> dan lugar a un aumento en el rendimiento de la reacción con un cambio en la selectividad a productos de mayor demanda electrónica con respecto al TiO<sub>2</sub>. Todos los resultados indican que el polímero podría actuar como transportador de carga, originando una disminución en la recombinación electrón-hueco.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte del MINECO a través de los proyectos ENE2016-79608-C2-1-R (RaPHUEL) and ENE2016-82025-REDT (FOTOFUEL) de la Comunidad de Madrid mediante el programa Foto-Art-CM (S2018/NMT-4367) y de la Comisión Europea a través de la Consolidator Grant HyMAP (grant agreement N<sup>o</sup> 648319, <http://www.hymap.eu>).

### Referencias

1. de la Peña O'Shea V. A, Serrano D. P., Coronado J. M., "Current challenges of CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction over semiconductors using sunlight", in From Molecules to Materials—Pathway to Artificial Photosynthesis, Ed. E. Rozhkova, K. Ariga (Eds.), Springer, London (2015). S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, Chem. Commun. 52 (2015) 35-59.
2. Collado, L.; Reynal, A.; Fresno, F.; Barawi, M.; Escudero, C.; Perez-Dieste, V.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P.; Durrant, J. R.; de la Peña O'Shea, V. A. Nat. Commun. 9 (2018) 4986.
3. Fresno, F.; Villar-García, I. J.; Collado, L.; Alfonso-Gonzalez, E.; Ren, P.; Barawi, M.; de la Peña O'Shea, V. A. J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 7192–7204
4. García, A.; García, C.; Reñones, P.; Fresno, F.; Liras, M.; de la Peña-O'Shea, V.A. Polímeros conjugados porosos, materiales que los comprenden, método de preparación y uso de los mismos. ES2684052A1.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.080

## Funcionalización de organosílicas periódicas mesoporosas y su aplicación en la reacción de oxidación de estireno

**J. Amaro-Gahete\***, M. Navarro, D. Cosano, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, D. Esquivel

Universidad de Córdoba. Facultad de Ciencias. Campus de Rabanales. Edificio C-3, Marie Curie. E-14071. Departamento de Química Orgánica. Instituto Universitario de Nanoquímica (IUNAN).

\*Autor principal: [q22amgaj@uco.es](mailto:q22amgaj@uco.es)

### 1. Introducción

La síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánicos y, en concreto, de organosílicas periódicas mesoporosas (PMOs), ha supuesto un avance fundamental en el campo de nuevos materiales con estructuras porosas bien definidas y propiedades únicas. La simbiosis de componentes orgánicos e inorgánicos en un solo material ha sido particularmente atractiva debido a la posibilidad de combinar la enorme variedad funcional de la química orgánica con las ventajas de estabilidad térmica y robustez del sustrato inorgánico. Además, la integración de grupos funcionales en este tipo de materiales mesoestructurados los convierte en candidatos de gran interés en catálisis heterogénea, adsorción, encapsulación y liberación de fármacos o sensores químicos.<sup>1</sup> Los PMOs funcionalizadas con grupos vinilos son de enorme interés debido a que estos grupos ofrecen un amplio rango de oportunidades para ser modificados fácilmente mediante la química de olefinas.<sup>2</sup> La reacción Diels-Alder consistente en la interacción de un dieno con el doble enlace colgante de la estructura mesoporosa se postula como un método factible para la incorporación de diferentes tipos de moléculas orgánicas en la superficie del material PMO.<sup>3</sup>

En este trabajo de investigación se ha llevado a cabo la síntesis de un material PMO mediante una reacción de condensación entre un precursor monosilánico, viniltrietoxisilano (VTES), y 1,2-bis(trimetoxisilil)etano (BTME), el cual posteriormente ha sido funcionalizado por medio de una reacción Diels-Alder con unidades de dipiridil-piridazina (ddpz). Los aductos de Diels-Alder resultantes presentan gran carácter complejante, por lo que el anclaje de un centro metálico como el cobre resulta de gran interés para su posterior empleo en reacciones de oxidación.

### 2. Experimental

La síntesis del material PMO fue llevada a cabo partiendo de los precursores VTES y BTME en proporción 80:20 utilizando Pluronic 123 (P123) como agente director de estructura. En primer lugar, se prepara una disolución acuosa de HCl donde se añade el P123 y KCl y se deja en agitación durante 24 h para su homogeneización. Transcurrido este tiempo, se añade gota a gota la mezcla de precursores silánicos y la mezcla resultante se deja bajo agitación a 45 °C durante 24 h. A continuación, el material se envejece a 100 °C en condiciones estáticas durante 24 h. El producto sólido final se recoge mediante filtración a vacío y se lava con abundante agua destilada. Para la eliminación del surfactante, el material se agita a reflujo en una disolución de etanol acidificada (50:1 v/v EtOH:HCl) durante 12 h. El material es separado por filtración, lavado con etanol y secado a vacío durante 12 h. Este procedimiento se repite dos veces. Finalmente, el material extraído se seca a vacío durante 24 h a 100 °C obteniendo el material denominado V-PMO. La modificación superficial del material V-PMO se realizó mediante la reacción Diels-Alder con 3,6-di(2-piridil)-1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazina. La reacción se llevó a cabo en condiciones de reflujo durante 13 días a 150 °C usando dodecano como disolvente. Una vez finalizado este periodo, se realizan continuos procesos de lavado con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para eliminar el exceso de dieno sin reaccionar. El producto resultante se recupera

mediante filtrado y secado a vacío durante 24 h a 100 °C. Seguidamente, se lleva a cabo una etapa de aromatización con ácido acético y  $\text{NaNO}_2$  obteniendo el sólido final *V-PMO-dptz*. Sobre este sólido con unidades bipiridínicas superficiales se lleva a cabo la inmovilización de un centro metálico,  $\text{Cu}^{+2}$ , utilizando  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y acetonitrilo como disolvente.

### 3. Resultados y discusión

Una vez sintetizado el material *V-PMO-dptz*, se llevó a cabo su caracterización mediante diferentes técnicas instrumentales (Figura 1). La Difracción de Rayos-X (DRX) confirmó el ordenamiento estructural del material PMO distinguiéndose un pico bien definido a  $2\theta = 1^\circ$  y otros dos de segundo orden a mayores ángulos de incidencia. La existencia de estos tres picos se atribuye a los planos de reflexión (100), (110) y (200), respectivamente, característico de estructuras hexagonales ordenadas pertenecientes al grupo espacial *P6mm*. Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  fueron de tipo IV según la clasificación de la IUPAC, típica de materiales mesoporosos. El material *V-PMO-dptz* mostró una superficie específica BET de  $714.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y un volumen de poro de  $0.86 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN muestra un pico principal centrado a aprox. 4 ppm asignado a los grupos  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  del precursor BTME confirmándose así la integración de estos grupos orgánicos en la estructura silícica del material. Asimismo, destaca la presencia de señales en la región aromática (130-150 ppm) atribuidas a los grupos bipiridínicos superficiales del material.

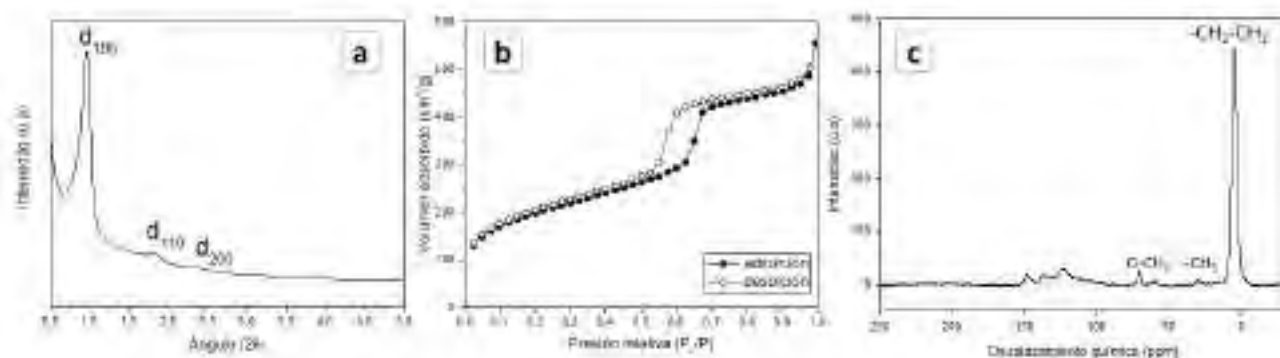


Figura 1. Caracterización del material *V-PMO-dptz* mediante a) DRX, b) Porosimetría de  $\text{N}_2$  y c)  $^{13}\text{C}$ -RMN.

El anclaje de  $\text{Cu}^{+2}$  en la superficie del material *V-PMO-dptz* permitió su evaluación como catalizador heterogéneo en la reacción de oxidación del estireno consiguiendo en 1h una conversión del 97.2% y una selectividad hacia el producto óxido de estireno del 20.6%.

### 4. Conclusiones

Se ha obtenido una organosilíce mesoporosa funcionalizada con unidades de dipiridil-piridazina a través de grupos vinílicos colgantes mediante una reacción de Diels-Alder. El anclaje de un metal como el cobre en su superficie la convierte en un potencial catalizador heterogéneo en reacciones de oxidación.

### Agradecimientos

Los autores agradecen las ayudas concedidas por la Fundación Ramón Areces, Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346) y Fondos Feder. J.A-G. agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (MECD) por la concesión de una ayuda FPU (Formación de Profesorado Universitario, FPU17/03981).

### Referencias

1. P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F.J. Romero-Salguero, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 3913–3955.
2. D. Esquivel, E. De Canck, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, P. Van Der Voort, Mater. Chem. Phys. 148 (2014) 403–410.
3. A.M. Kaczmarek, D. Esquivel, J. Ouwehand, P. Van Der Voort, F.J. Romero-Salguero, R. Van Deun, Dalt. Trans. 46 (2017) 7878–7887.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.081

## Estudio de la actividad catalítica de óxidos mixtos de Mg/Al en la reacción de condensación aldólica del furfural.

**Almudena Parejas \***, Jesús Hidalgo-Carrillo, Daniel Cosano, José Rafael Ruiz, Alberto Marinas, César Jiménez-Sanchidrián, Francisco J. Urbano.

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUIQFN, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071, Córdoba, España

\*q12pabaa@uco.es

### 1. Introducción

Uno de los temas más estudiados en la actualidad es la búsqueda de alternativas al empleo de combustibles fósiles, debido a la disminución de sus reservas y los problemas medioambientales que conlleva su utilización. Una solución es el aprovechamiento de una fuente renovable como es la biomasa [1,2].

De esta forma, por ejemplo, el diésel puede ser sintetizado a partir de una molécula plataforma, como el furfural, mediante el proceso de condensación aldólica y una posterior hidrogenación y deshidrogenación. El furfural es un compuesto orgánico proveniente de la deshidratación de la xilosa, muy versátil debido a su amplia aplicabilidad, pudiendo ser transformado en una amplia variedad de compuestos químicos. La condensación aldólica es un proceso donde se forman nuevos enlaces C-C [3]. Para ello, es necesario la presencia de un hidrógeno reactivo en  $\alpha$  en un compuesto carbonílico (aportado en este caso por la acetona) que reaccionará con otro compuesto carbonílico (el furfural) formando un enol y consecuentemente se formará su enona conjugada tras un proceso de deshidratación.

Así, el objetivo del trabajo es estudiar la actividad catalítica de óxidos mixtos de Mg/Al, sintetizados utilizando diferentes métodos de síntesis (calentamiento convencional o microondas y presencia o ausencia de Pluronic 123) en la reacción de condensación aldólica del furfural con acetona.

### 2. Experimental

Los óxidos mixtos de Mg/Al (relación Mg/Al=2) fueron sintetizados por el método de co-precipitación, a pH 10 (NaOH). El precipitado obtenido, se dividió en cuatro partes. Una parte fue envejecida manteniéndose a 80 °C durante 24h, y luego fue filtrada y lavada con 2 L de agua Milli-Q; el sólido resultante se nombró HTCO. Otra fue envejecida mediante un calentamiento por microondas, nombrando al sólido HTMW. Las otras dos partes siguieron el mismo procedimiento para el calentamiento convencional o microondas pero la síntesis tuvo lugar en presencia de un agente surfactante, Pluronic 123, al 2% en peso, denominándose a los sólidos HTCO-P y HTMW-P, respectivamente. Finalmente, los sólidos fueron calcinados a 450 °C. La nomenclatura de los sólidos calcinados incluye el sufijo 450 (HTCO-450, HTMW-450, HTCO-P-450 y HTMW-P-450).

Los óxidos fueron caracterizados empleando una gran variedad de técnicas: difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopía Raman, isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, fluorescencia de rayos X, TPD-CO<sub>2</sub> (basicidad) y TPD-Py (acidez).

La reacción de condensación aldólica se llevó a cabo empleando los cuatro óxidos mixtos en un reactor de alta presión modelo Berghof. Las condiciones de reacción fueron 10 mmol de furfural, acetona (relación molar acetona/furfural=2), 20 mL de tolueno y 400 mg de catalizador. El reactor fue purgado y presurizado con 5 bar de N<sub>2</sub>. La temperatura de reacción fue 100 °C y la agitación 750 rpm. Se utilizó un GC-FID para analizar los productos de reacción.

### 3. Resultados y discusión

A partir de los difractogramas de rayos X se pudo observar cómo los cuatros sólidos sin calcinar presentaban una cristalinidad típica de hidrotalcitas. Mientras que cuando fueron calcinados presentaron las reflexiones típicas de la periclase  $MgAlOx$  [4]. Los perfiles termogravimétricos de los óxidos sintetizados sin calcinar en ausencia y en presencia de surfactante mostraron diferencias entre ellos. Todos los catalizadores sintetizados presentaron isoterma tipo IV; además, los catalizadores sintetizados por calentamiento por microondas y/o en presencia del surfactante mostraron un aumento en el área BET, y la presencia del surfactante en el catalizador condujo a un mayor diámetro de poro. Respecto a las características ácido-base, el empleo de microondas y/o Pluronic 123 provocó una disminución en la basicidad total y un aumento en la acidez total.

En la Tabla 1 aparecen los resultados obtenidos en la reacción de condensación aldólica del furfural y la acetona empleando los diferentes catalizadores durante 3 y 16 h de reacción. Para un tiempo de 3h, el valor más elevado de conversión se obtuvo cuando se utilizó HTCO-450. Conforme avanza la reacción (16h), se observa cómo los sólidos sintetizados con Pluronic 123 presentaron un mayor aumento en los rendimientos a F2Ac, destacando el sólido HTMWP-450 cuyo rendimiento es 44.5%. Por consiguiente, se puede decir que ambos factores (microondas y surfactante) favorecen la condensación aldólica, debido al aumento del tamaño de poro obtenido por la presencia de surfactante y el aumento de la acidez total.

Tabla 1. Resultados obtenidos en la condensación aldólica del furfural y la acetona.

Tiempo (h)	Catalizador	Conv. (%)	Sel. FAC (%)	Sel. F2Ac (%)	Rendimiento FAC (%)	Rendimiento F2Ac (%)
3	HTCO-450	35.0	42.5	57.6	14.8	20.1
	HTMW-450	19.5	63.2	36.8	12.3	7.2
	HTCO-450	28.4	47.6	52.4	13.5	14.9
	HTMWP-450	32.9	32.9	67.1	10.8	22.1
16	HTCO-450	46.9	47.6	52.4	22.4	24.6
	HTMW-450	27.4	42.9	57.1	11.8	15.7
	HTCO-450	45.2	37.4	62.6	18.9	28.3
	HTMWP-450	66.2	32.8	67.2	21.7	44.5

### 4. Conclusiones

La síntesis de los sólidos en presencia de Pluronic 123, da lugar a unos óxidos mixtos con un mayor tamaño de poro que los sintetizados mediante el método convencional. Los sólidos sintetizados bajo microondas y con Pluronic 123 presentaron una disminución en los centros básicos y un aumento de los centros ácidos al compararlos con el sólido sintetizado por el método convencional.

Se obtuvieron diferencias en la actividad catalítica dependiendo del sólido empleado, concluyéndose que el uso de Pluronic 123 durante la síntesis (especialmente en combinación con calentamiento por microondas) conduce a sólidos que favorecen el rendimiento a F2Ac a tiempos de reacción altos.

### Agradecimientos

La financiación de la Fundación Ramón Areces y del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU)).

### Referencias

1. C.B. Field, J.E. Campbell, D.B. Lobell, Trends in Ecology & Evolution. 23 (2008) 65-72.
2. J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, Angewandte Chemie-International Edition. 46 (2007) 7164-7183.
3. M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Green Chemistry. 16 (2014) 516-547.
4. M. Aramedía, Y. Aviles, V. Borau, J.M. Luque, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, Journal of Materials Chemistry. 9 (1999) 1603-1607.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.082

## Estudio de la reacción de síntesis de ZIF nanométricos e híbridos y su aplicación en la captura de CO<sub>2</sub> en procesos de precombustión

**Javier Sánchez-Laínez\***, Adrián Veiga, Beatriz Zornoza, Carlos Téllez, Joaquín Coronas

Departamento de Ingeniería Química e Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, España.

### 1. Introducción

Los compuestos de tipo zeolítico basados en imidazol (*zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs*) constan de cationes de Zn o Co coordinados con moléculas de imidazol, que forman estructuras con topologías similares a las de las zeolitas.<sup>[1]</sup> Los ZIF constituyen estructuras altamente porosas con una estabilidad térmica y química extraordinaria y con un gran número de aplicaciones potenciales, como la separación de gases. Desde que fueron descubiertos por el grupo de Yaghi, el número y variedad de ZIF ha aumentado.<sup>[2]</sup> Por ello, utilizar diferentes ligandos dentro de la misma estructura es una nueva ruta para desarrollar nuevos materiales híbridos que puedan combinar las propiedades beneficiosas de cada estructura individual. Además, desarrollar estos compuestos con tamaño nanométrico es algo de gran interés en el mundo de la ingeniería por las propiedades físicas, químicas y ópticas únicas que poseen este tipo de partículas, así como por la gran superficie por unidad de volumen que presentan. Este trabajo presenta la síntesis de dos materiales híbridos basados en la combinación de dos ZIF: ZIF-7/8 y ZIF-93/11, así como la síntesis de nanopartículas de ZIF-11.

### 2. Experimental

La síntesis del ZIF-11 nanométrico (nZIF-11) se realizó mediante una nueva técnica basada en la aceleración centrífuga. En ella, los cristales de nZIF-11 se retiraban del medio de reacción conforme finalizaba la reacción de cristalización, impidiendo su crecimiento por encima de la escala nanométrica (ver figura 1).

La síntesis de los híbridos ZIF-7/8 y ZIF-93/11 se llevó a cabo mediante modificación postsintética en una disolución de benzimidazol en DMF, DMAc o MeOH, partiendo de ZIF-8 y ZIF-93, y dando lugar a un amplio rango de nanopartículas híbridas con distribución *core-shell*.

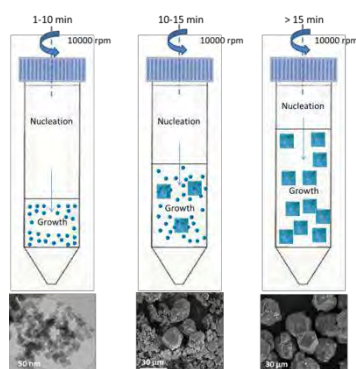


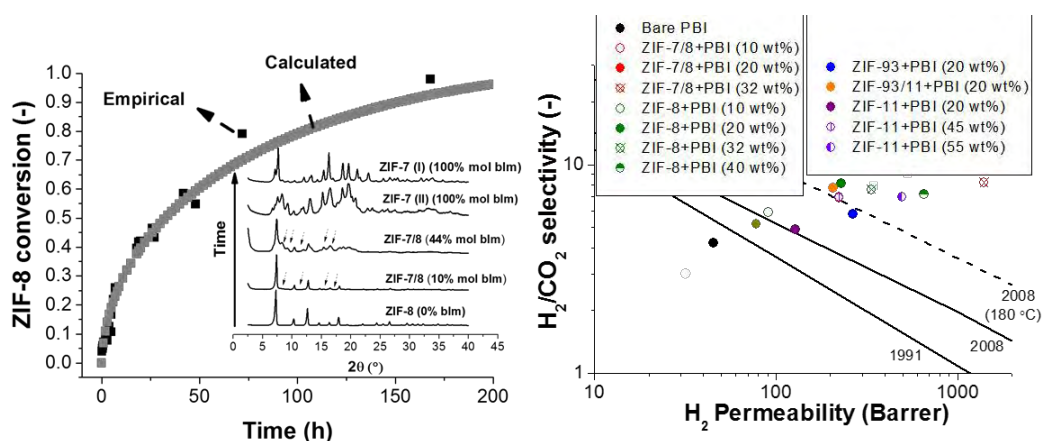
Figura 1. Esquema de la reacción de síntesis de nZIF-11

### 3. Resultados y discusión

El nZIF-11 se ha obtenido siguiendo una nueva ruta de síntesis basada en la centrifugación, que permitió la formación de partículas de  $36 \pm 6$  nm, mucho más pequeñas que las del ZIF-11 tradicional ( $1,9 \pm 0,9$   $\mu\text{m}$ ). Además mantenían la misma composición química, estabilidad térmica y propiedades de adsorción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.<sup>[3]</sup>

La formación de *core-shells* de ZIF-7/8 mediante la modificación postsintética del ZIF-8 concluyó con la conversión completa del ZIF-8 en ZIF-7. Esta reacción fue monitorizada por cromatografía de gases-espectroscopía de masas, cuantificando la cantidad de 2-metilimidazol liberada. Esto permitió el ajuste de la reacción al modelo cinético de núcleo decreciente, proveyendo datos de coeficiente de difusión del bezimidazol en el interior de los poros ( $2,86 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) y de la constante cinética de la reacción ( $1,36 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ ). Este modelo cinético permitió definir con gran precisión las condiciones de reacción para obtener una gran variedad de compuestos híbridos con un tamaño de partícula de alrededor de 124 nm (ver figura 2).<sup>[4]</sup> Para el caso de las nanopartículas de ZIF-93/11 (72-73 nm) la reacción no era completa. El uso de distintos disolventes (MeOH y DMAc) y tiempos de reacción dieron lugar a diferencias en la cantidad de benzimidazol incorporada, del 7,4 al 23 % en peso.<sup>[5]</sup> La presencia de dos ligandos se constató mediante diferentes técnicas de caracterización en ambos híbridos: TGA, adsorción de gases, XRD, XPS y RMN.

Tanto el nZIF-11 como ambos ZIF híbridos se han utilizado como material de relleno en membranas de polibenzimidazol. Su capacidad de separación de mezclas  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  a  $180^\circ\text{C}$  puede verse en la figura 2.



**Figura 2.** Ajuste de la conversión del ZIF-8 en ZIF-7 al modelo cinético de núcleo decreciente y resultados de separación de gases con las membranas preparadas.

#### 4. Conclusiones

Se han sintetizado nuevas nanopartículas de ZIF (nZIF-11, ZIF-7/8 and ZIF-93/11) con propiedades de separación mejoradas y adaptadas al polímero con el que se han preparado las membranas. El uso de técnicas de centrifugación consiguió para la reacción de síntesis del ZIF-11 para obtener nanopartículas de tamaño deseado. La reacción de síntesis de los ZIF híbridos fue monitorizada y ajustada a un modelo cinético de núcleo de creciente, con lo que se consiguió definir el tiempo de reacción necesario para incorporar la cantidad de cada ligando deseada en las partículas.

*Se quiere agradecer la financiación recibida del MINECO (MAT2016-77290-R), el Gobierno de Aragón, el ESF y FEDER. Además la investigación ha recibido fondos del Séptimo Programa Marco de la Unión Europea (FP7/2007-2013) bajo el acuerdo de beca n° 608490, proyecto M<sup>4</sup>CO<sub>2</sub>. J. S-L. también agradece su contrato predoctoral financiado por el Ministerio de Educación (programa FPU 2014).*

#### Referencias

- [1] Y. Lee, J. Kim, W. Ahn, Korean J. Chem. Eng. 30 (2013) 1667-1680.
- [2] K. S. Park, Z. N. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, PNAS 103 (2006) 10186-10191.
- [3] J. Sánchez-Laínez, B. Zornoza, Á. Mayoral, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, C. Téllez, J. Coronas, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 6549-6556.
- [4] J. Sánchez-Laínez, A. Veiga, B. Zornoza, S. R. Balestra, S. Hamad, A. R. Ruiz-Salvador, S. Calero, C. Téllez, J. Coronas, J. Mater. Chem. A 5(2017) 25601-25608.
- [5] J. Sánchez-Laínez, B. Zornoza, A. F. Orsi, M. M. Łozińska, D. M. Dawson, S. E. Ashbrook, S. M. Francis, P. A. Wright, V. Benoit, P. L. Llewellyn, Chem.–A Europ. J. 43 (2018) 11211-11219.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.083

---

## Viabilidad de procesos catalíticos comerciales para aromatización de hidrocarburos alifáticos ligeros C3-C5

**Marta Bregua \***, Carlos A. Prieto, Juana Frontela

Centro de Investigación CEPSA, Alcalá de Henares (España)

\*Autora principal: [marta.bregua@cepsa.com](mailto:marta.bregua@cepsa.com)

### 1. Introducción

Los hidrocarburos alifáticos saturados de cadena C3-C5 constituyen actualmente corrientes de bajo valor añadido dentro del sistema de una refinería. Durante los diferentes procesos de refinado se obtienen gases licuados del petróleo (GLPs, de cadena C3 y C4) y naftas ligeras (cadena C5-C6).

Los GLPs saturados (propano y butano) se comercializan como combustible doméstico envasado en botellas a presión, presentando un bajo valor añadido. Por otra parte, la nafta ligera es una fracción de hidrocarburos obtenida en el proceso de destilación del crudo de petróleo. Tradicionalmente, la nafta ligera (y en menor medida el butano) se destinaba a la formulación de gasolinas. Sin embargo, actualmente, la cantidad de componentes ligeros que puede ser introducido como componente del pool de gasolinas de una refinería es mucho menor debido a motivos ambientales (adición de etanol o étil-tert-butil éter como biocombustibles) y a la calidad requerida de la gasolina (los C3-C5 lineales presentan un bajo octanaje).

Considerando estos factores, el objetivo del presente proyecto de investigación es valorizar hidrocarburos alifáticos de cadena corta (C3-C5) para la obtención de materias primas petroquímicas de naturaleza aromática (benceno, tolueno y xilenos).

A tal fin, se evaluarán procesos catalíticos de aromatización comerciales basados en catalizadores zeolíticos bifuncionales (metales activos soportados sobre HZSM-5). Las zeolitas aportan actividad de craqueo parcial de los hidrocarburos y selectividad hacia los productos BTX gracias a su forma y tamaño cristalino. Además, con el objetivo de aumentar la función de deshidrogenación y ciclación, se introducen promotores de la deshidrogenación como galio, platino o zinc [1-3]. A pesar de la gran cantidad de literatura acerca de las zeolitas Ga-HZSM-5 para aromatización, la aplicación industrial de estos procesos no ha resultado viable.

### 2. Experimental

La viabilidad de los catalizadores de aromatización se ha estudiado en experimentos en planta piloto empleando un reactor de lecho fijo operado en modo isoterma. El reactor dispone de lazos de control de temperatura, dividido en cuatro zonas de control; un separador gas / líquido a la salida y control de presión mediante una válvula situada a la salida de la salida de gas del separador (*back-pressure regulator*). El gas de salida se cuantifica mediante un cromatógrafo de gases en línea y un totalizador. Tanto el tanque de alimentación líquida como el de recogida de producto se instalan sobre balanzas para determinar las entradas y salidas de producto líquido con precisión.

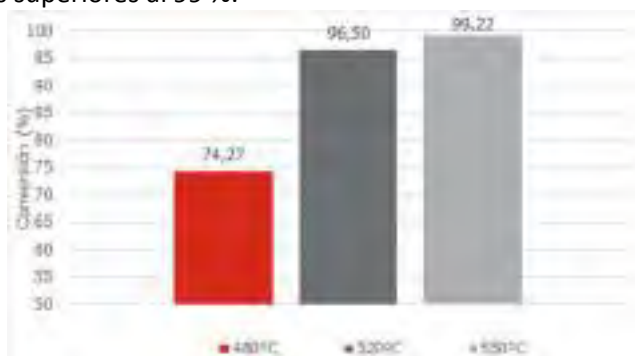
El programa experimental completo comprende:

- Determinación de las condiciones óptimas de reacción. Se plantea un diseño experimental factorial considerando barridos de temperatura, velocidad espacial y presión de operación.
- Estudio de influencia del tipo de carga alimentada. Se plantea un estudio comparativo considerando el impacto de diferentes factores en la conversión y selectividad a BTXs: longitud de cadena y ramificación (n-pentano vs. i-pentano)
- Determinación de la estabilidad del catalizador en función del tiempo de operación

### 3. Resultados y discusión

Se ha evaluado un catalizador comercial bifuncional de aromatización basado en zeolita ZSM-5 como soporte. Para ello, se fijan como condiciones de referencia: n-pentano como alimentación, P = 3 bar, T = 520 °C, LHSV = 0.5 h<sup>-1</sup>.

Se ha evaluado el impacto de la temperatura de operación (Figura 1). Se comprueba que el rango de temperatura de operación es relativamente limitado para llegar a conversión completa. El catalizador presenta una actividad parcial a 480 °C y se necesitan temperaturas superiores a la de referencia (550 °C) para alcanzar conversiones superiores al 99 %.



**Figura 1.** Conversión de n-pentano en función de la temperatura de operación (480, 520, 550 °C). Operación a 3 bar y LHSV 0.5 h<sup>-1</sup>

En cuanto a los rendimientos a aromáticos obtenidos, se alcanzó un 61 % de fracción líquida C5+ para las mejores condiciones de operación ensayadas, con mayor selectividad a tolueno con respecto a benceno y xilenos. Aproximadamente un 50 % corresponde a BTX y un 10 % a A9+, fracción de gasolina de alto RON. La producción de gases ligeros de reacción (principalmente metano y etano) y GLPs (propano y butano) asciende a un 40-50 %, en función de las condiciones de operación. Cabe destacar que estas fracciones ligeras son de naturaleza saturada, con escasa presencia de alquenos. La fracción de gases es especialmente refractaria al proceso de aromatización, por lo que se considera un sub-producto. Sin embargo, la fracción de C3-C4 obtenida podría recircularse y mezclarse con la carga de C5 para aumentar el rendimiento a BTX del proceso. Finalmente, se ha encontrado que el tiempo de operación del proceso está severamente limitado por la desactivación por depósito de coque, por lo que el catalizador requerirá de ciclos de regeneración en una implantación industrial.

### 4. Conclusiones

- El catalizador evaluado (metal sobre HZSM-5) es activo en la reacción de aromatización de pentanos.
- Se ha obtenido una producción máxima de aromáticos de hasta el 61 % para las condiciones óptimas de operación
- Debido al mecanismo de reacción, el rendimiento hacia ligeros (C1-C4) puede alcanzar hasta un 50 %, lo cual supone una merma considerable de rendimiento del proceso.
- En etapas posteriores del proyecto se debe evaluar la mejora de selectividad a BTX bien co-alimentando GLPs, bien recirculando los GLPs producidos en la reacción de C5s.

### Referencias

1. Corma, Goberna A, C. a, J.M. Lopez Nieto a, N. Paredes a, M. Perez. *Dehydrocyclodimerization of Short Chain Alkanes on Ga/Zsm-5 And Ga/Beta Zeolites*. Studies in Surface Science and Catalysis. Volume 69, 1991, Pages 409-416.
2. Gnep, N.S., Doyemet, J.Y., Seco, A.M., Ramoa Ribeiro, F. and Guisnet, M. *Conversion of light alkanes to aromatic hydrocarbons: II. Role of gallium species in propane transformation on GaZSM5 catalysts*. App. Catalysis 43 Issue 1 (1988) 155-166.
3. Haijun, W. and Pallavi, C. *Catalytic conversion of propane to BTX over Ga, Zn, Mo, and Re impregnated ZSM-5 catalysts*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 121 (2016) 369-375.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.084

**Producción de combustibles mediante el hidrocrqueo de ceras de pirólisis****Francisco J. Vela-Díaz<sup>1\*</sup>, Roberto Palos<sup>2</sup>, Alazne Gutiérrez<sup>1</sup>, Idoia Hita<sup>1</sup>, José M. Arandes<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Dpto. de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), PO Box 644, 48080 Bilbao, España<sup>2</sup> Dpto. de Ingeniería Química y Medioambiente, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Plaza Europa 1, 20018 Donostia San Sebastián, España

\* Francisco J. Vela-Díaz: franciscojavier.vela@ehu.es

**1. Introducción**

El uso masivo de plásticos en diversas industrias como la del embalaje, la construcción, automoción, medicina, etc. debido sus buenas propiedades, e.g., baja densidad, impermeabilidad, propiedades aislantes entre otras, ha dado lugar a un incremento de la demanda, aumentando anualmente un 5 % desde 1990 (1). En el año 2017, el consumo mundial fue de 348 millones de toneladas lo que supuso un incremento del 3,9 % respecto al año anterior (2). Los plásticos son la causa de numerosos problemas que dañan al medio ambiente debido a una ineficiente política de gestión. Es por ello que se están promoviendo alternativas como el reciclado y aprovechamiento energético de los residuos plásticos con el fin de disminuir su deposición en vertederos. En lo relativo al aprovechamiento energético de los residuos plásticos, La combustión directa fue una de las alternativas que se aplicaron inicialmente con el inconveniente de producir gases altamente contaminantes, furanos y dioxinas (3). La pirólisis de los residuos plásticos supone una alternativa menos contaminante y los hidrocarburos obtenidos tras el hidrotratamiento de los líquidos de pirólisis (ceras de pirólisis) son más limpios y de características similares a los combustibles provenientes del petróleo (4). Este trabajo investiga la composición y la distribución de productos en el hidrocrqueo de ceras de pirólisis de polietileno de alta densidad (HDPE) con el fin de obtener fracciones ligeras, i.e., nafta y gasóleo ligero (LGO), que tengan una composición y propiedades adecuadas para añadirse a los pools de combustibles de automoción.

**2. Experimental**

Se han utilizado dos catalizadores representativos del proceso de hidrotratamiento: un catalizador de NiW soportado sobre zeolita Y y un catalizador de PtPd también soportado sobre zeolita Y. Estos catalizadores se han utilizado anteriormente en el hidrotratamiento de corrientes secundarias de refinerías, i.e., aceite de ciclo ligero, (5, 6). El catalizador NiW/HY es un catalizador comercial y se ha utilizado en su forma sulfurada y reducida. El catalizador de PtPd/HY se ha preparado por intercambio iónico a pH controlado de una disolución de sales de Pt y Pd en contacto con la zeolita Y en forma ácida. En la Tabla 1 se muestran las propiedades más relevantes de estos catalizadores.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores.

Catalizador	Ni (%m)	W (%m)	Pt (ppm)	Pd (ppm)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Dp (nm)	Acidez ( $\text{mmol}_{\text{tBA}}\cdot\text{g}^{-1}$ )
NiW/HY	4,54	22,7	-	-	317	0,082	4,3	208
PtPd/HY	-	-	2285	7024	778	0,39	10,4	317

Las reacciones se han llevado a cabo en un reactor de mezcla completa de  $100\text{ cm}^3$  a temperaturas de 320, 370 y 420 °C, 60 bar de presión, con una velocidad de agitación de 1300 rpm y una alimentación continua de hidrogeno de  $200\text{ ml min}^{-1}$ . En cada ensayo se cargaban 40 g de ceras de pirólisis de HDPE y 4 g de catalizador. El sistema funcionaba en modo semicontinuo y permitía la toma de muestras líquidas, así como el análisis de la corriente gaseosa a lo largo del tiempo de reacción. El análisis de los productos gaseosos se

ha realizado con un GC Agilent Technologies 6890 equipado con una columna capilar (HP-PONA, 10 m x 0.530 mm) y detector FID. Las muestras líquidas se han analizado con diversas técnicas: GC con un equipo idéntico al anterior con el objeto de determinar la composición de la fracción nafta y GC Agilent Technologies 6890 equipado con una columna semicapilar (DB-2887, 50 m x 0.200 mm) para obtener la curva de destilación simulada (ASTM-2887D) y así el porcentaje de las fracciones nafta ( $C_5$ - $C_{12}$ ,  $T_b < 212$  °C), gasóleo ligero ( $C_{12}$ - $C_{20}$ ,  $212$  °C  $< T_b < 343$  °C) y gasóleo pesado ( $C_{20}^+$ ,  $T_b > 343$  °C).

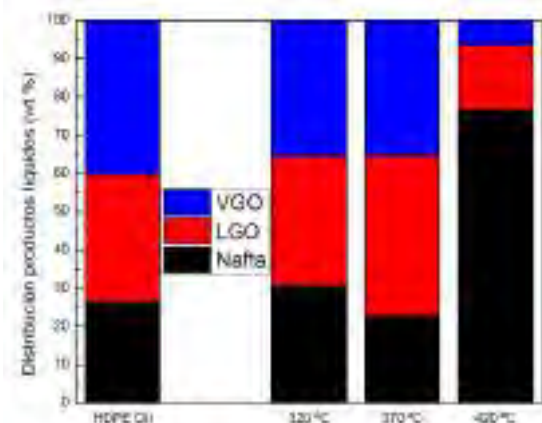


Figura 1. Distribución de productos líquidos para el catalizador NiW(S)/HY

El líquido de pirólisis de HDPE (ceras de pirólisis) se obtuvo a partir de granza de plástico reciclado en el Centro Tecnológico Gaiker en un reactor de 2 litros de capacidad a 430 °C y 15 minutos de tiempo de reacción. Las ceras de pirólisis se caracterizaron mediante destilación simulada (intervalo de puntos de ebullición 70-513 °C) y mediante análisis cromatográficos de las diferentes fracciones (nafta, gasóleo ligero y gasóleo pesado).

### 3. Resultados

En el presente trabajo se busca conocer el desempeño de estos catalizadores para la producción de combustibles a

partir de ceras de pirólisis de HDPE. En una primera etapa, los tres catalizadores se ensayaron con las mismas condiciones de operación (320 °C, 60 bar,  $200 \text{ ml}_{\text{H}_2} \text{ min}^{-1}$ ) El catalizador de NiW/HY sulfurado fue el que mostró los mejores rendimientos de nafta y gasóleo ligero frente a los catalizadores de NiW/HY y de PtPd/HY reducidos. En base a los resultados preliminares se estudió el efecto del tiempo y la temperatura en la distribución de los productos con el catalizador de NiW/HY sulfurado.

En la Figura 1, a modo de ejemplo, se muestra la distribución de productos de la fracción líquida a 2 horas de reacción a diferentes temperaturas con el catalizador de NiW/HY sulfurado, junto con la distribución de productos de las ceras de pirólisis alimentadas. Respecto a la alimentación, a la temperatura de 320 y 370 °C se ha obtenido una baja conversión del gasóleo pesado (HGO) siendo del 12 %m aproximadamente. En cambio, a 420 °C la conversión del HGO ha sido superior al 80 %m siendo la fracción nafta superior al 70% del total de la muestra líquida. El aumento de la actividad catalítica también conlleva de un aumento en los rendimientos a gas siendo para las reacciones a 320 y 370 °C inferiores al 10 %m y para la reacción a 420 °C superiores al 50 %m. El análisis de la fracción nafta de la alimentación muestra un cambio de la composición que pasa de tener más de un 45 y un 43 %m de n-parafinas y olefinas respectivamente a tener más de un 25 %m de i-parafinas y aromáticos y más de un 20 %m n-parafinas en la reacción a 420 °C.

### 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran al NiW(S)/HY como un buen catalizador para tratar ceras de pirólisis de HDPE. Se ha comprobado como el incremento de la temperatura además del aumento de la conversión de la fracción HGO, también ha repercutido en un mayor rendimiento a gases y en una composición de la gasolina fundamentalmente i-parafínica y aromática, similar a la composición de la gasolina comercial. En una siguiente etapa y con estos buenos rendimientos sería interesante investigar cómo afectaría a la distribución de productos la mezcla de estas ceras con una corriente real de refinería.

### Referencias

1. P. Lettieri, S. Al-Salem, In: T. M. Letcher, D. Vallero, editors. Waste: A handbook for management. (2011) 233-242.
2. Association of Plastic Manufacturers in Europe (APME). An analysis of European latest plastics production, demand and waste data. (2018). Disponible en: <https://www.plasticseurope.org/>
3. S.L. Wong, N. Ngadi, T.A.T. Abdullah, I.M. Inuwa, *Fuel* 192 (2017) 71-82.
4. B. K. Sharma, B. R. Moser, K. E. Vermillion, K. M. Doll, N. Rajagopalan. *Fuel Process. Technol.* 122 (2014) 79-90.
5. R. Palos, A. Gutierrez, J. M. Arandes, J. Bilbao, *Catal. Today*. 305 (2018) 212-219.
6. A. Gutierrez, J. M. Arandes, P. Castaño, M. Olazar, J. Bilbao, *Fuel*. 94 (2012) 504-515.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.085

## Conversión catalítica de azúcares a derivados de ácido láctico mediante catalizadores heterogéneos

O. de la Iglesia<sup>1,2</sup>, B. Murillo<sup>2</sup>, B. Zornoza<sup>2,3</sup>, M. Navarro<sup>4</sup>, C. Téllez<sup>2</sup>, J. Coronas<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Centro Universitario de la Defensa, Academia General Militar, 50090 Zaragoza, España.

<sup>2</sup> Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA) y Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza-CSIC, 50018 Zaragoza, España.

<sup>3</sup> Departamento de Energía y Medio Ambiente, Instituto de Carboquímica-ICB-CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España.

<sup>4</sup> Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) e Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza-CSIC, 50018 Zaragoza, España.

\*Autor principal: coronas@unizar.es

### 1. Introducción

La alta demanda tanto de energía como de productos químicos ha sido hasta ahora satisfecha mediante combustibles fósiles. Sin embargo, la incertidumbre sobre el abastecimiento de estos recursos y la preocupación por el medio ambiente han producido un creciente interés por obtener diferentes productos a partir de la biomasa, que en muchos casos proviene de residuos vegetales. La biomasa contiene carbohidratos que pueden someterse a transformaciones para obtener productos de alto valor añadido. El ácido láctico y sus derivados tienen una amplia gama de aplicaciones en varios campos industriales, como la industria alimentaria, la industria textil y la industria farmacéutica y biomédica [1].

La producción industrial de ácido láctico se basa principalmente en la fermentación de materias primas vegetales. Este proceso biotecnológico necesita tiempos de reacción largos y un control preciso de las condiciones de reacción. Además, la fermentación produce una gran cantidad de residuos. Estos problemas pueden resolverse por medio de catalizadores heterogéneos inorgánicos [2]. En este trabajo se propone la utilización de catalizadores heterogéneos (basados en metales como estaño, titanio o zinc) y su aplicación a la conversión catalítica de azúcares para la producción de derivados del ácido láctico [3,4].

### 2. Experimental

Como catalizador se han utilizado diferentes materiales nanoestructurados (ver Figura 1) incluyendo zeolitas, titanosilicatos, materiales mesoporosos silíceos y compuestos metal-orgánicos (MOF, "Metal Organic Framework"). Estos materiales han sido caracterizados mediante varias técnicas: difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), análisis termogravimétricos (TGA) y medidas de adsorción de nitrógeno.

Los ensayos catalíticos se han realizado en un reactor discontinuo de tipo autoclave. En el autoclave se introducen 225 mg de azúcar (glucosa y sacarosa), 160 mg de catalizador, 8 g de metanol y 30 mg de naftaleno, que se emplea como patrón interno. La reacción se lleva a cabo en un horno rotatorio para asegurar una mezcla homogénea a temperaturas a 160 °C durante 20 horas (glucosa) o 24 horas (sacarosa). Tras la reacción se separaron los productos de reacción mediante centrifugación y se analizaron por cromatografía de gases con detector de espectrómetro de masas y análisis de UV.

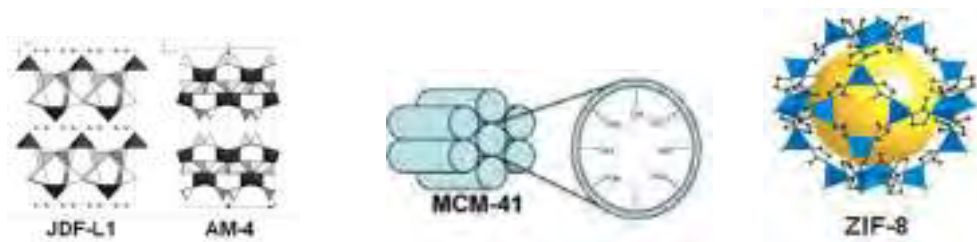


Figura 1. Algunos de los materiales sintetizados en este trabajo.

### 3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados de los ensayos catalíticos realizados con distintos catalizadores heterogéneos en la conversión de glucosa y fructosa a lactato de metilo. Se obtienen rendimientos a lactato de metilo superiores al 40 %. Estos catalizadores se han reutilizado en al menos tres ciclos catalíticos manteniendo su actividad.

Tabla 1. Resultados de los ensayos catalíticos de conversión de azúcares.

Catalizador	Substrato	Rendimiento (%)					Rto. total (%)	Conversión (%)
		MG	ML	PADA	TMP	p.n.i.		
JDF-L1	Glucosa	3,9	1,8	1,2	0,2	1,7	8,8	85
UZAR-S1	Glucosa	2,1	3,9	4,4	0,1	6,6	17,1	93
AM-4	Glucosa	2,5	1,2	0,6	0,1	0,7	5,1	72
UZAR-S2	Glucosa	3,6	5,2	19,1	0,2	12,1	40,2	79
Sn-MCM-41	Glucosa	3,4	42,7	4,6	1,8	6,5	59,0	>99,1
ZIF-8	Sacarosa	0,3	34,8	1,9	0,4	3,0	40,4	>99,1

### 4. Conclusiones

Varios materiales nanoestructurados han sido sintetizados con éxito y se han aplicado a la conversión catalítica de azúcares para la producción de lactato de metilo. Los resultados de los ensayos catalíticos indican que algunos de estos materiales presentan una alta actividad y selectividad hacia el lactato de metilo. Además, estos catalizadores pueden ser recuperados y reutilizados, manteniendo su actividad en al menos tres ciclos catalíticos.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MAT2016-77290-R).

### Referencias

1. M.S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, *Science* 328 (2010) 602-605.
2. D.A. Bulushev, J.R.H. Ross, *Catal. Today* 171 (2011) 1-13.
3. B. Murillo, A. Sánchez, V. Sebastián, C. Casado-Coterillo, O. de la Iglesia, M.P. López-Ram-de-Viu, C. Téllez, J. Coronas, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2014) 1344-1350.
4. B. Murillo, B. Zornoza, O. de la Iglesia, C. Téllez, J. Coronas, *J. Catal.* 334 (2016) 60-67.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.086

## Efecto de promotores en la síntesis y propiedades catalíticas para deshidrogenación oxidativa de etano de catalizadores Mo-V-Me-O

A. de Arriba<sup>1\*</sup>, D. Delgado<sup>1</sup>, B. Solsona<sup>2</sup>, J.M. López Nieto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Valencia, España

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Valencia, España

\*agdear@itq.upv.es

### 1. Introducción

Con la disminución actual del uso de combustibles fósiles se espera que la petroquímica adquiera una gran relevancia y se convierta en uno de los sectores claves del desarrollo económico y social en los próximos años. En la actualidad, el principal compuesto obtenido en la petroquímica es el etileno, el cuál se produce a través de pirólisis o "steam cracking". Sin embargo, este proceso es muy ineficiente energéticamente [1]. Una posible alternativa es la deshidrogenación oxidativa de etano, que ha demostrado tener una mayor eficiencia desde un punto de vista energético.

Los catalizados más prometedores para llevar a cabo la ODH de etano son materiales multicomponentes [2], bronce de Mo con V, Te y Nb, que presentan una fase cristalina ortorrómbica conocida como M1,  $(\text{TeO})_{0,47}\text{Mo}_{3,98}\text{V}_{0,59}\text{Nb}_{0,43}\text{O}_{14}$  [3], mientras que los correspondientes óxidos mixtos u otras fases cristalinas de estos metales presentan bajas selectividades a etileno.

En este trabajo se estudia la influencia de la composición y/o la concentración del gel de síntesis, así como la naturaleza de las fases cristalinas del catalizador, para la obtención de catalizadores efectivos para la ODH de etano a etileno.

### 2. Experimental

Los catalizadores se han sintetizado por el método hidrotermal:  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,37}\text{O}_x$ ;  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,37}\text{Me}_{0,10}$  y  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,37}\text{Me}_{0,05}$  (Me= Te, K, Al); y  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,40}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ . Con fines comparativos se ha preparado un catalizador MoVO-a por co-precipitación. Todos los catalizadores se han activado térmicamente en  $\text{N}_2$  a 400°C (600°C en el caso de  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,40}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ ). Los catalizadores fueron caracterizados mediante varias técnicas físico-químicas: DRX, Raman, FT-IR, FESEM/TEM y adsorción de  $\text{N}_2$ . Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo con 0.5-1.0 g de catalizador, en un reactor de lecho fijo, con una alimentación de etano (5%), oxígeno (5%) y helio (90%). El caudal se ha variado en el rango de 25 a 100 mL  $\text{min}^{-1}$ , en el rango de temperaturas de 300 a 400°C.

### 3. Resultados y discusión

Los catalizadores preparados hidrotermalmente muestran la presencia mayoritaria de la fase ortorrómbica M1, tanto en el material de síntesis como en el material activado térmicamente (Fig. 1a). Sin embargo, la fase M1 sólo es estable a 600°C en el caso del catalizador  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,40}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ . No obstante, el material MoVO-a preparado por co-precipitación, resultó ser un material pseudo-amorfo después de la activación térmica a 400°C.

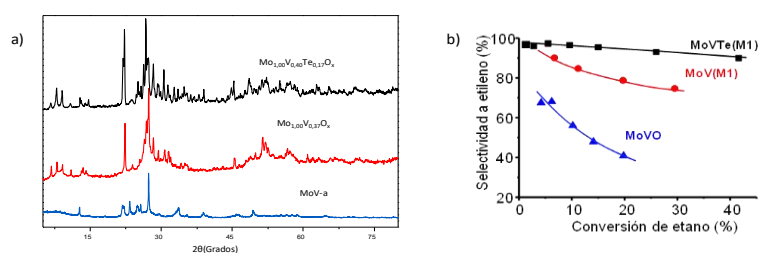
Los resultados catalíticos muestran claras diferencias en los catalizadores, dependiendo de la composición y la estructura cristalina del catalizador (Fig. 1b). Así, los materiales preparados

hidrotermalmente, que muestran la presencia mayoritaria de la fase M1 (con o sin telurio), son activos y selectivos para la ODH de etano. Sin embargo, el catalizador preparado por co-precipitación, que no presenta dicha fase cristalina, es poco activo y muy poco selectivo a etileno.

De entre los catalizadores que presentan la fase ortorrómbica, el material  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,40}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$  muestra la mayor selectividad a etileno a altas conversiones de etano (92% selectividad a etileno a 40% de conversión de etano). El catalizador  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,37}\text{O}_x$  muestra propiedades catalíticas intermedias entre el catalizador  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,40}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$  y el catalizador MoVO-a, con una selectividad a etileno del 75% para una conversión de etano del 30%.

Estos resultados catalíticos demuestran la importancia de la presencia de la fase M1 para la obtención de etileno por ODH de etano, lo que está de acuerdo con lo propuesto anteriormente para catalizadores multicomponentes [2, 3].

Sin embargo, las diferencias observadas entre los catalizadores  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,40}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$  y  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,37}\text{O}_x$ , indican que la composición del catalizador también ejerce una influencia importante en la selectividad a etileno. Esta mayor formación de etileno en el catalizador con Te puede deberse a la menor concentración de centros ácidos en la superficie del catalizador respecto a la observada en el caso del material  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,37}\text{O}_x$ . La mayor concentración de centros ácidos en el catalizador  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,37}\text{O}_x$  podría favorecer una mayor oxidación de etano (pero también de etileno) con la formación de óxidos de carbono.



**Figura 1.** A) DRX de los catalizadores MoV-a,  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,37}\text{O}_x$  y  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,37}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$ . B) Selectividad a etileno de los catalizadores

En efecto, los materiales promovidos con Te, K y Al, muestran resultados catalíticos intermedios, dependiendo del promotor y/o la concentración del promotor, entre los catalizadores  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,40}\text{Te}_{0,17}\text{O}_x$  y  $\text{Mo}_{1,00}\text{V}_{0,37}\text{O}_x$ . En esta comunicación se discute con más detalle la correlación entre propiedades catalíticas y físico-químicas de los catalizadores.

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores sintetizados que muestran la presencia de la fase cristalina ortorrómbica (denominada como M1) son mucho más activos y más selectivos para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno, mientras que los catalizadores amorfos muestran menor actividad y selectividad para esta reacción. Dentro de los catalizadores que presentan la fase M1, aquellos que tienen telurio muestran una selectividad muy elevada a etileno, incluso a conversiones altas de etano, respecto de los materiales con poco telurio u otros promotores. Esto puede deberse a una menor concentración de centros ácidos en la superficie del catalizador (el  $\text{Te}^{4+}$  bloquea los centros ácidos en los canales hexagonales del bronce ortorrómbico) suprimiendo la reacción de combustión de etano y etileno.

#### Referencias

- [1] T. Ren, M.K. Patel, K. Blok, Energy 33 (2008) 817.
- [2] J.M. López Nieto, P. Botella, M.I. Vázquez, A. Dejoz, Chem. Commun. 17 (2002) 1906.
- [3] B. Solsona, M.I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, J.M. López Nieto, J. Catal. 252 (2007) 271.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.087

## Efecto de promotores y soportes en catalizadores basados en óxido de níquel para la deshidrogenación oxidativa de etano

**D. Delgado<sup>1</sup>\*, B. Solsona<sup>2</sup>, R. Sanchís<sup>2</sup>, E. Rodríguez Castellón<sup>3</sup>, J.M. López Nieto<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España

<sup>2</sup> Departament d'Enginyeria Química, Universitat de València, Valencia, España

<sup>3</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Málaga, España

\*Autor principal: [dadelmuo@itq.upv.es](mailto:dadelmuo@itq.upv.es)

### 1. Introducción

La deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano se establece como una de las alternativas más eficientes a procesos de "steam cracking" para la obtención de etileno.<sup>1</sup> Los catalizadores basados en óxidos de níquel han demostrado ser (junto con aquellos basados en óxidos Mo-V con estructura tipo M1) uno de los materiales más activos y selectivos para llevar a cabo la transformación de etano a etileno mediante ODH. Pese a que el óxido de níquel presenta baja selectividad a etileno para esta reacción (inferiores al 40%), el empleo de promotores (Nb<sup>5+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, W<sup>6+</sup>...) <sup>2</sup> o soportes (TiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sup>3</sup>, mejora sustancialmente su comportamiento catalítico, alcanzándose rendimientos a etileno en torno al 40 % (S<sub>etileno</sub> > 90 %). En el presente trabajo se ha estudiado el efecto del empleo de Nb<sup>5+</sup> y Ti<sup>4+</sup> como promotores del NiO, así como el estudio del empleo de sus correspondientes óxidos (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y TiO<sub>2</sub>) como soportes/diluyentes. Las interacciones entre el NiO y el promotor o el soporte podrían modificar la naturaleza química de las especies Ni<sup>n+</sup> y/o la naturaleza de las especies O<sup>2-</sup>, y cambiar el comportamiento catalítico de estos materiales en la deshidrogenación oxidativa de etano.

### 2. Experimental

Los catalizadores soportados/diluidos NiO/TiO<sub>2</sub> y NiO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se han preparado empleando como soportes TiO<sub>2</sub>-P25 (Sigma-Aldrich) y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (preparado por el método hidrotermal<sup>4</sup>). La síntesis se llevó a cabo mediante la evaporación a 60°C de una disolución etanólica de nitrato de níquel y ácido oxálico (relación molar ácido oxálico/Ni= 3), sobre la que se añadió el soporte. Los sólidos obtenidos se secaron durante la noche a 120° C y se calcinaron en aire durante 2 horas a 500°C.

Los catalizadores Ni-Ti-O y Ni-Nb-O promovidos se prepararon mediante la evaporación a 60°C de una disolución etanólica de nitrato de níquel y etóxido de Ti u oxalato de Nb, a la que se añadió ácido oxálico (relación molar ácido oxálico/Ni= 3). Los sólidos obtenidos se secaron durante la noche a 120° C y se calcinaron en aire durante 2 horas a 500° C.

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo tubular en un intervalo de temperaturas entre 250 y 450°C. La alimentación fue, en todos los casos, etano/oxígeno/helio con una relación molar de 3/1/29. Reactivos y productos se analizaron mediante cromatografía de gases en línea.

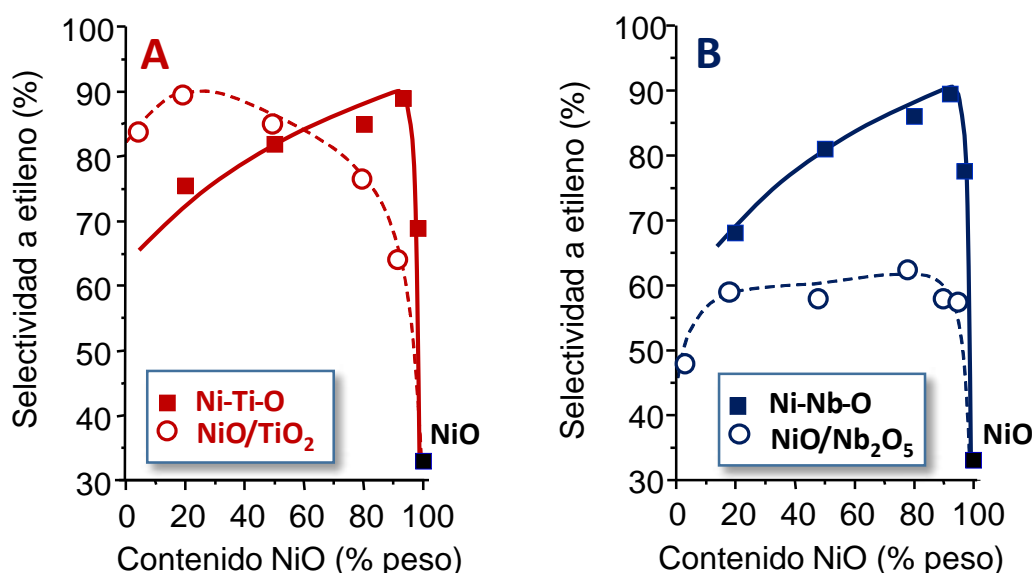
### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra la variación de la selectividad a etileno (obtenida a una conversión de etano del 10 %) en función del contenido de NiO para todas las series de catalizadores sintetizados. En todos los casos se observa un aumento significativo de la selectividad etileno con respecto al óxido de níquel sin modificar.

En el caso de las series Ni-Ti-O y NiO/TiO<sub>2</sub> (Fig. 1A) se alcanzan selectividades a etileno del 90 %. Sin embargo, se observa que el contenido de NiO para los mejores catalizadores varía sustancialmente. Los mejores catalizadores promovidos Ni-Ti-O alcanzan la máxima selectividad a altos contenidos de NiO (90 % peso), mientras que los mejores catalizadores soportados presentan un contenido óptimo mucho menor (20 % peso de NiO) (Fig. 1A).

Para las series Ni-Nb-O y NiO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se observa un comportamiento distinto, concretamente en los materiales soportados sobre Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fig. 1B). Mientras que los catalizadores promovidos con Nb muestran la misma tendencia que en el caso de la serie Ni-Ti-O (esto es, altas selectividades a etileno a altos contenidos de NiO), los materiales de la serie NiO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presentan selectividades a etileno intermedias (47-61 %) independientemente del contenido de NiO (Fig. 1B).

Se comprobó que la selectividad a etileno es inversamente proporcional a la concentración de especies electrofílicas de oxígeno superficiales (determinada por XPS), responsables de la oxidación total del alcano.



**Figura 1.** Variación de la selectividad a etileno en la deshidrogenación oxidativa de etano en función del contenido de NiO en catalizadores promovidos (■, ■) y diluidos (○, ○): A) Series Ni-Ti-O y NiO/TiO<sub>2</sub>; B) Series Ni-Nb-O y NiO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 4. Conclusiones

Se ha estudiado el efecto de promotores (Nb<sup>5+</sup> y Ti<sup>4+</sup>) y soportes (TiO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en catalizadores basados en NiO para la deshidrogenación oxidativa de etano. La eliminación de especies electrofílicas de oxígeno es clave para mejorar el comportamiento catalítico de los materiales. Estudios de XRD, XAS y XPS corroboran que la incorporación del promotor en la red del NiO da lugar a una disminución del estado de oxidación medio del Ni, y a la eliminación de dichas especies de oxígeno. En el caso de los catalizadores soportados, la modificación de las especies Ni<sup>n+</sup> y O<sup>2-</sup> depende de la capacidad del soporte para dispersar correctamente el NiO. En este sentido el óxido de titanio interactúa fuertemente con la fase activa, eliminando las especies responsables de la combustión del alcano. Por el contrario, especies de oxígeno electrofílicas están presentes en todos los catalizadores soportados sobre Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dando lugar a materiales menos selectivos en la deshidrogenación oxidativa de etano.

#### Referencias

1. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, Catal. Today 127 (2007) 113-131.
2. D. Delgado, B. Solsona, A. Ykrelef, A. Rodríguez-Gómez, A. Caballero, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto, J. Phys. Chem. C 121 (2017) 25132-25142.
3. D. Delgado, R. Sanchís, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, A. Caballero, B. Solsona, J.M. López Nieto, Catal. Today (2018), en prensa, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.010>.
4. A. Fernández-Arroyo, D. Delgado, M.E. Domine, J.M. López Nieto, Catal. Sci. Technol. 7 (2017) 5495-5499.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.088

---

## Oligomerización de olefinas C5 con nano-ferrieritas

**M.R. Diaz-Rey<sup>a\*</sup>, V.J. Margarit<sup>a</sup>, M.T. Navarro<sup>a</sup>, C. Martínez<sup>a</sup> and A. Corma<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Valencia, España

\*Autor principal: [madiare@itq.upv.es](mailto:madiare@itq.upv.es)

### 1. Introducción

La oligomerización de olefinas ligeras en presencia de catalizadores ácidos, representa una importante ruta industrial para la producción sostenible de combustibles líquidos sintéticos libres de azufre y aromáticos. El interés de este proceso radica, además, en su versatilidad, pues permite aprovechar corrientes de bajo valor añadido en refinería o emplear olefinas obtenidas a partir de fuentes renovables. Las zeolitas de poro medio han demostrado ser catalizadores eficaces para este proceso, pero presentan problemas difusionales que afectan tanto a su actividad como a su tiempo de vida [1,2]. Entre las posibles estrategias para mejorar la actividad catalítica de los materiales zeolíticos para el proceso de oligomerización se encuentra la de reducir el tamaño de cristal y, por tanto, la longitud de los caminos difusionales. Por ello, en el presente trabajo se ha estudiado la actividad catalítica de zeolitas FER nanocristalinas en el proceso de oligomerización de pentenos [3].

### 2. Experimental

Se han sintetizado nanoferrieritas (N-FER) empleando cetilmetilpiperidinio (C16MPip) y piperidina como agentes directores de estructura (ADE) en condiciones hidrotermales, variando la temperatura de cristalización (120-150°C). Además, se ha sintetizado una zeolita de referencia (R-FER) empleando sólo piperidina como ADE. Las zeolitas obtenidas se han caracterizado mediante absorción de nitrógeno, ICP, DRX, FT-IR, SEM, HRTEM RMN y XPS y han sido estudiadas en el proceso de oligomerización de olefinas empleando un reactor de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases y utilizando una mezcla de penteno:heptano (60:40) como alimento. Los experimentos se han llevado a cabo a 200°C y 40 bar y valores de velocidad espacial comprendidos entre 3.3 y 50 h<sup>-1</sup>. Los productos líquidos se recogen a la salida del cromatógrafo y se analizan mediante destilación simulada siguiendo la norma ASTM-D2887.

### 3. Resultados y discusión

En la tabla 1 se presentan propiedades texturales y de acidez de los catalizadores sintetizados, así como los de la zeolita de referencia a efectos comparativos. Cabe destacar que las zeolitas FER sintetizadas empleando C16MPip poseen un área BET y un área externa superior en comparación con la R-FER, obteniéndose valores superiores cuando el material se sintetiza con una relación de Si/Al de 15 y a una temperatura de síntesis de 120°C. Además, este último material presenta un aumento significativo del volumen de mesoporo en comparación al resto de materiales. Por otro lado, la densidad de centros ácidos Brønsted de las N-FER

sintetizadas es menor en comparación a la R-FER, determinada mediante espectroscopia de FTIR combinada con la adsorción/desorción de piridina a temperaturas crecientes.

Al estudiar la evolución de la conversión con el tiempo de reacción (Figura 1) de todas las ferrieritas sintetizadas se observa un aumento considerable de la conversión inicial de olefina para las nanoferrieritas, así como una notable diferencia en el comportamiento frente a la desactivación. De hecho, la actividad de las nanoferrieritas se mantiene durante las 6 horas de reacción mientras que la conversión del catalizador R-FER disminuye a valores del 50% tras 3 horas de reacción. En cuanto a la evolución con el tiempo de la distribución de los productos, la selectividad de las nanoferrieritas está dirigida hacia una mayor producción de diésel y en cambio los productos para la R-FER están mayoritariamente en el rango de la gasolina. Por tanto, los resultados demuestran que una disminución del tamaño de cristal en la ferrierita favorece la formación de oligómeros en la fracción de diésel y facilita su difusión desde el interior de los microporos hacia la fase fluida. Además, se ha detectado que al aumentar la velocidad espacial a 15, 25 y 50 h<sup>-1</sup>, las diferencias entre las nano-FER son más significativas y la actividad inicial y la vida del catalizador están en correlación directa con el tamaño del cristal de las nano-zeolitas.

	Si/Al <sup>a</sup>	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Acidez Brønsted <sup>b</sup> (u. ax10 <sup>3</sup> )
R-FER	8.9	319	17	0.030	346
N-FER(15) 150	11.9	398	157	0.283	305
N-FER(15) 120	10.5	447	262	0.427	229

<sup>a</sup> ICP

<sup>b</sup> T=150°

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores empleados

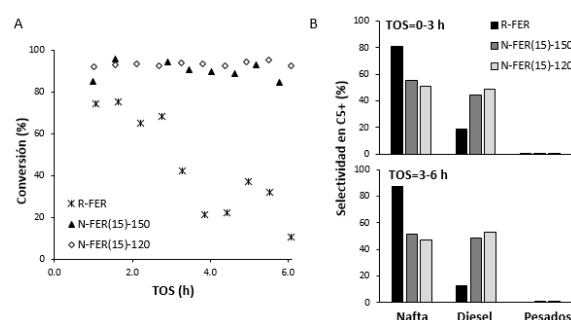


Figura 1. (A) Conversión 1-Penteno vs. TOS y (B) selectividad a las distintas fracciones de productos C5+ obtenidos a WHSV=8 h<sup>-1</sup>, T=200°C, P = 40 bar, 60% mol de olefina en el alimento

#### 4. Conclusiones

Este trabajo muestra los beneficios obtenidos al emplear zeolitas FER nanocrystalinas, en las que se ha reducido la longitud de los canales de 10MR, en la reacción de oligomerización de 1-penteno en fase líquida para la obtención de combustibles sintéticos. Los resultados catalíticos demuestran que una densidad controlada de centros activos Brønsted así como una mayor accesibilidad de los mismos debido a la reducción del tamaño de cristal permite alcanzar una elevada conversión de las olefinas así como una mayor estabilidad frente a la desactivación con el tiempo de reacción (TOS).

#### Referencias

1. C. Martínez A.Corma, Coord. Chem. Rev. 255, 1558-1580 (2011)
2. M.R. Díaz-Rey, C. Paris, R. Martínez-Franco, M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, ACS Catalysis 7 (9), 6170-6178 (2017)
3. V.J. Margarit, M.R. Díaz-Rey, M.T. Navarro, C. Martínez, A.Corma, Angew. Chem. Int. Ed. 57 (13), 3459-3463 (2018)

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.089

## Estudio teórico del origen de la selectividad del proceso MTO catalizado por zeolitas de poro pequeño.

**P. Ferri<sup>1</sup>, Ch. Li<sup>1</sup>, M. Boronat<sup>1</sup>, M. Moliner, A. Corma\*<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 València, Spain

\*Autor principal: [acorma@itq.upv.es](mailto:acorma@itq.upv.es)

### 1. Introducción

La reacción de metanol a olefinas (MTO), es un proceso comercial que utiliza diversas zeolitas como catalizadores ácidos para transformar metanol en olefinas ligeras ( $C_2^=$ - $C_5^=$ ). El mecanismo de reacción generalmente aceptado pasa por la formación de especies aromáticas intermedias de tipo polimetilbencilos ( $MB^+$ ) que quedan atrapadas en las cavidades de las zeolitas de poro pequeño como SSZ-13, SSZ-39 o RUB-13, y actúan como co-catalizadores (mecanismo hydrocarbon pool (HP)). La sucesiva metilación de estas especies aromáticas por el metanol entrante seguida de etapas de cracking de los intermedios produce olefinas ligeras, principalmente eteno, propeno y butenos.

El mecanismo MTO presenta dos posibles rutas competitivas (Figura 1A). Por una parte, la ruta "side-chain" que consta de una exoalquilación de los intermedios polimetilbencilos ( $MB^+$ ), seguida de la eliminación de la cadena lateral formada dando como productos eteno y propeno. Por otra parte, la ruta "paring" que se inicia con la contracción del anillo bencénico dando lugar a un catión polimetilciclopentenil ( $PCMP^+$ ) que forma preferentemente propeno i butenos. La contribución de cada uno de los dos caminos al global de la reacción determina la distribución de los productos, es decir, la relación propeno/eteno ( $C_3^=/C_2^=$ ) y buteno/eteno ( $C_4^=/C_2^=$ ).

Nosotros proponemos teóricamente y confirmamos experimentalmente que es posible modificar la selectividad del proceso MTO utilizando zeolitas cuyo tamaño y forma de cavidad permiten estabilizar más los intermedios de reacción de una ruta que los de la otra.

### 2. Experimental

Los cálculos DFT fueron realizados con el software Gaussian09, utilizando el nivel de teoría M062X/6-31g(d,p). Todo el mecanismo MTO ha sido estudiado inicialmente en fase gas, considerando todos los cationes aislados posibles dentro de las diferentes rutas del mecanismo. Seguidamente, los mismos cationes han sido optimizados dentro de clusters de pura sílice que representan las cavidades de las zeolitas CHA, RTH, AEI e ITE.

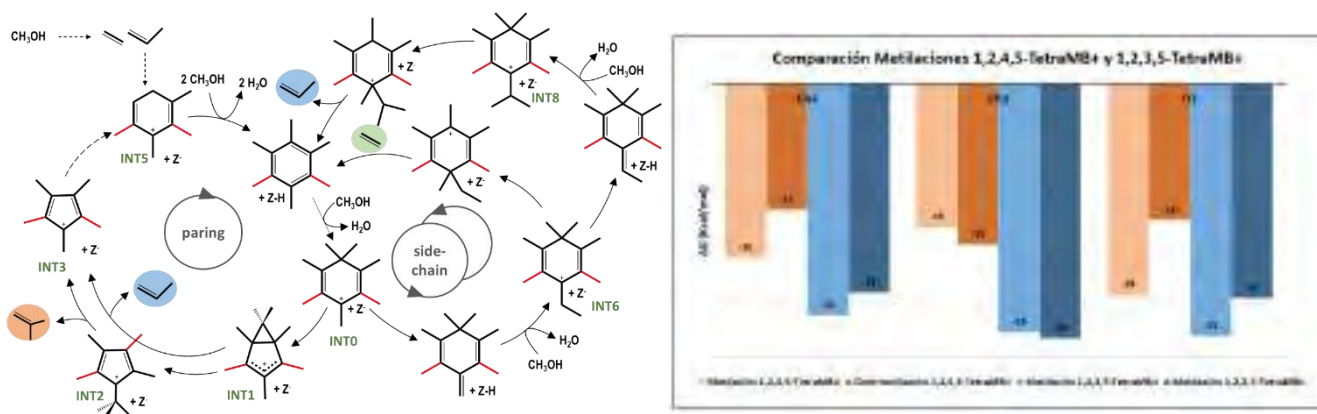


Figura 1. A) Mecanismo MTO incluyendo la ruta “paring” y la ruta “side-chain”. B) Comparación de la energía de reacción para la metilación y la gem-metilación de la HP en fase gas, dentro del cluster de CHA y de ITE respectivamente para los cationes 1,2,4,5-TMB<sup>+</sup> y 1,2,3,5-TMB<sup>+</sup>.

### 3. Resultados y discusión

El estudio teórico del mecanismo de reacción MTO en fase gas indica que la contracción del anillo bencílico en el primer paso de la ruta “paring” es claramente endotérmico para el catión gem-pentametilbencilo (pentaMB<sup>+</sup>). En cambio, la contracción del anillo resulta más favorable, sin dejar de ser un proceso endotérmico, para el catión completamente metilado, heptaMB<sup>+</sup>. Estos resultados sugieren que la ruta “paring” se verá más favorecida cuando los intermedios de reacción de la HP se encuentren completamente metilados. Hemos comprobado que esta tendencia se mantiene cuando los cationes son colocados dentro de las diferentes cavidades de las zeolitas.

El estudio teórico del mecanismo en fase gas también indica que la metilación del anillo de los MB<sup>+</sup> está energéticamente favorecida con respecto a la gem-metilación (dos grupos metilo enlazados al mismo átomo C del anillo bencénico). Nuestros resultados muestran que la sucesiva metilación de la HP hasta la formación del catión heptaMB<sup>+</sup> no está favorecida dentro de la zeolita CHA, mientras que las zeolitas RTH o ITE si la favorecen (Figura 1B). Estos resultados apuntan a que la ruta “side-chain” será la dominante dentro de la zeolita SSZ-13 que tiene una estructura tipo CHA. En cambio, la ruta “paring” prevalecerá en las zeolitas tipo RTH.

Estos resultados teóricos han sido confirmados experimentalmente con la obtención de una mayor relación propeno/eteno ( $C_3^-/C_2^-$ ) en RTH (3.1) comparada con la obtenida en CHA (0.9). Además, hemos podido observar una mayor cantidad de intermedios de reacción completamente metilados en la RTH con la técnica <sup>13</sup>C CP-MAS RMN.<sup>1</sup>

### 4. Conclusiones

En el mecanismo MTO, la estabilidad del primer intermedio de reacción de la ruta “paring” se ve favorecida por un grado mayor de metilación del anillo bencénico de la HP. El grado de metilación del anillo depende directamente del tamaño y forma de las cavidades de la zeolita utilizada como catalizador. La cavidad CHA dificulta la metilación del anillo a partir de la formación del catión tetraMB<sup>+</sup>, hecho que favorece la ruta “side-chain” derivando en una relación ( $C_3^-/C_2^-$ ) menor. En cambio, la cavidad RTH da una alta estabilidad al catión heptaMB<sup>+</sup> resultando en una alta relación ( $C_3^-/C_2^-$ ).

### Referencias

1. Ch. Li, C. Paris, J. Martínez-Triguero, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, *Nature Catalysis*, **1**, 547-554 (2018).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.090

## Oxidación parcial de metano y metanol en catalizadores mixtos $\text{FeO}_x\text{-MoO}_x/\text{SiO}_2$

**William Giovanni Cortés Ortiz**<sup>1,2\*</sup>, **José M. López Nieto**<sup>2</sup>, **Benjamín Solsona**<sup>3</sup>, **Carlos Alberto Guerrero Fajardo**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Aprovechamiento Energético de Recursos Naturales; Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

<sup>2</sup>Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Valencia, España

<sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universitat de Valencia, Valencia, España

\*Autor principal: wilcoro1@doctor.upv.es

### 1. Introducción

La oxidación de hidrocarburos es uno de los procesos clave empleados en la catálisis, ya sea para la obtención de nuevos productos químicos (oxidación parcial) o la remoción de contaminantes (combustión) [1]. Uno de los procesos con mayor interés en la actualidad es la oxidación parcial de metano a metanol o formaldehído. Actualmente el metano se emplea para la obtención de gas de síntesis, a partir del cual se obtiene metanol; para posteriormente transformar metanol en olefinas, gasolina o hidrocarburos aromáticos. Sin embargo, el proceso para la obtención del gas de síntesis muestra varias desventajas: i) el alto gasto energético, ii) la eficiencia en la utilización de átomos de carbono, y iii) el alto consumo de hidrógeno (proveniente de fuentes fósiles). De esta manera, el aprovechamiento de las reservas de metano vía gas de síntesis se caracteriza por la incorporación de átomos de oxígeno a la molécula de metano (para la obtención de CO) y la posterior remoción de oxígeno del monóxido de carbono (para la obtención hidrocarburos) [2]. Por tanto, una ruta directa para el aprovechamiento de metano sin pasar por el gas de síntesis sería una alternativa interesante tanto desde el punto de vista económico como técnico.

En el presente trabajo, se han sintetizado materiales de hierro-molibdeno soportados en sílice mediante el método sol-gel. Los catalizadores, caracterizados mediante diferentes técnicas físicas y químicas, se han evaluado en las reacciones de oxidación parcial de metano y metanol.

### 2. Experimental

Los catalizadores basados en óxidos de hierro-molibdeno soportados en sílice ( $\text{FeO}_x\text{-MoO}_x/\text{SiO}_2$ ) se han preparado mediante el método sol-gel. El proceso de síntesis consistió en la preparación de soluciones etanólicas de las sales precursoras de hierro y molibdeno; así como, de ácido oxálico, empleado como agente estructurante. Estas soluciones se adicionaron a una cantidad adecuada de tetraetil ortosilicato (TEOS) y, posteriormente, se adicionó agua desionizada (empleando una relación TEOS/agua 1:4). El proceso de gelación se ha llevado a cabo a 60 °C durante 6 horas (con agitación a 200 rpm); el gel resultante se secó (a 105 °C durante 12 horas) y posteriormente los sólidos se calcinaron a 450 °C o 750 °C (durante 6h), empleando una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Se prepararon materiales con cargas de 0,5 y 1,5 % en masa de hierro-molibdeno y una relación de TEOS/ácido oxálico igual a 1. Los materiales se han caracterizado mediante el empleo de difracción de rayos X, espectroscopia ultravioleta-visible, espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido, reducción a temperatura programada y análisis de superficie y distribución de poro por sortometría. Posteriormente los materiales se han evaluado en las reacciones de oxidación parcial de metano y metanol empleando un reactor tubular de cuarzo con lecho fijo, a presión atmosférica, en el rango de temperatura entre 200 y 600 °C, empleando 100 mg de catalizador y una alimentación en relación molar de 6/13/81 (metano o metanol/oxígeno/nitrógeno) y un flujo total de 100 mL/min.

### 3. Resultados y discusión

Los difractogramas de rayos-X de las muestras calcinadas a 450 °C y 750 °C (figura 1A); presentan una banda ancha alrededor de  $2\theta = 23^\circ$  la cual se asocia con la presencia de sílice amorfa (JCPDS: 00-033-1161) [3]. Por otra parte, los picos de difracción asociados a especies de hierro tipo hematita (JCPDS: 00-024-0072) se observan a  $2\theta = 33^\circ$  y  $35^\circ$ , mientras que el pico observado a  $2\theta = 44^\circ$  se asocia a molibdita. La oxidación catalítica de metano muestra bajos rendimientos a productos de oxidación parcial debido a reacciones secuenciales que ocurren durante el proceso. Por otra parte, durante la oxidación catalítica de metanol se ha observado la formación de formiato de metilo (FM), dimetóxi metano (DMM) o dimetil éter (DME) a bajas conversiones (menor a 20 % en mol). Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura se observa formaldehído (HCHO) como producto mayoritario para una conversión de metanol superior al 50 %.

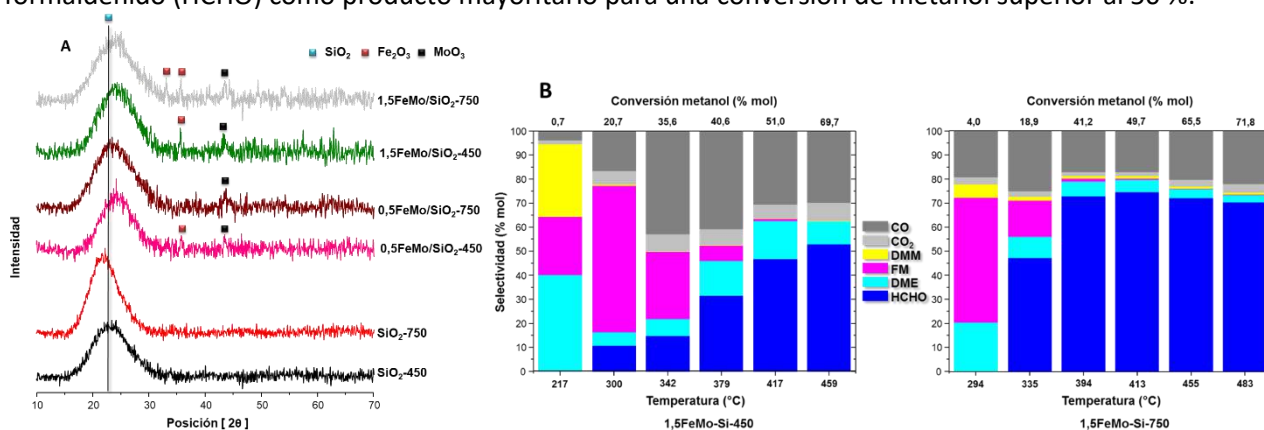


Figura 1. Difractogramas muestras FeMo/SiO<sub>2</sub> (A) y resultados catalíticos para 1,5FeMo/SiO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación catalítica de metanol (B)

### 4. Conclusiones

Materiales catalíticos de hierro-molibdeno soportados en óxido de silicio se han preparado mediante el método sol-gel, empleando ácido oxálico como agente director de estructura. Los resultados de caracterización por difracción de rayos X, sugieren la presencia de sílice amorfa, así como de cristales de hematita; esto último se confirma también a partir de los resultados obtenidos por espectroscopia Raman y espectroscopia ultravioleta visible. Las imágenes SEM-EDX muestran formas angulares y una distribución no uniforme de las especies de hierro en el sólido debido al método de síntesis que puede ocasionar que el hierro se encuentre al interior de la estructura del catalizador.

Los resultados de la oxidación parcial de metano muestran bajos rendimientos a productos de oxidación parcial debido principalmente a dos aspectos: i) la alta estabilidad de la molécula de metano (lo que dificulta su activación), y ii) la formación de radicales metilo, una vez activada la molécula de metano, que favorecen la formación de óxidos de carbono. Por otra parte, en la oxidación catalítica de metanol a bajas conversiones se observan como productos de reacción formiato de metilo, dimetil éter y dimetóxi metano. A medida que aumenta la temperatura, el proceso redox se ve favorecido, aumentando significativamente la formación de formaldehído.

### Referencias

- [1] G.J. Hutchings, S.H. Taylor, *Catal. Today* 49 (1999) 105–113.
- [2] P. Schwach, X. Pan, X. Bao, *Chem. Rev.* 117 (2017) 8497–8520.
- [3] C. Guerrero, J. Sánchez, *Ing. e Investig.* 29 (2009) 53–59.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.091

## Obtención de metanol a partir de metano en condiciones oxidantes sobre óxidos de cobre soportados en zeolitas

M.M.A. Izaguirre, P. Marín, S. Ordoñez\*

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Oviedo, España.

\*Autor principal: [sordonez@uniovi.es](mailto:sordonez@uniovi.es)

### 1. Introducción

Durante las últimas décadas la concentración de metano atmosférico ha aumentado de forma considerable debido a sus emisiones en minas de carbón, vertederos, explotaciones ganaderas, etc. Este gas de efecto invernadero tiene un índice GWP 25 veces superior al CO<sub>2</sub>, por lo que su efecto en el medio ambiente puede ser muy importante.

Hasta ahora la tendencia más estudiada ha sido el aprovechar este tipo de emisiones solamente para producir energía por combustión a CO<sub>2</sub>. Sin embargo, en los últimos años el aprovechamiento de estas corrientes de CH<sub>4</sub> para la producción de compuesto químicos de interés, tales como metanol, ha empezado a plantearse como una interesante alternativa con mayor valor añadido<sup>1</sup>.

La tecnología más ampliamente utilizada a día de hoy para la producción de metanol se basa en el reformado húmedo de gas natural, seguido de la síntesis directa de metanol. Esta tecnología tiene unos altos requerimientos energéticos debido a las condiciones de alta presión y temperatura en que ha de realizarse, por lo que solo es viable cuando se emplea metano de elevada pureza como materia prima (como por ejemplo gas natural).

Por ello, existe un gran interés en desarrollar una técnica que permita producir de forma directa metanol a partir de metano en condiciones de operación más suaves. En este contexto, la oxidación parcial del metano catalizada por zeolitas con óxidos de cobre o hierro se ha posicionado en los últimos años como una propuesta alternativa muy prometedora<sup>2</sup>. En este trabajo, se estudia la posibilidad de aplicar esta técnica a emisiones de metano de baja concentración y en presencia de oxígeno.

### 2. Experimental

Los catalizadores empleados fueron preparados por intercambio iónico (disolución de acetato de cobre) con zeolitas comerciales, Na-MOR y NH<sub>4</sub>-ZSM5 (Zeolist International)<sup>3</sup>. El contenido en cobre fue analizado por ICP-MS, siendo de 5.16% y 2.44% respectivamente.

Los ensayos de reacción se han realizado en un reactor isotérmico de lecho fijo de 3/8" de diámetro interno, cargado con 3 g de catalizador (tamaño de partícula 0.355 - 1 mm). El reactor se mantuvo en todo momento a presión atmosférica. La corriente de salida del reactor se hace pasar a través de una trampa fría donde se separan por condensación compuestos como agua o metanol. Estas muestras líquidas se analizan por GC-FID (Shimadzu GC-2010, columna CP-Sil 8CB). Alternativamente, la salida del reactor se puede enviar a un MS (OmniStar GSD 301).

La reacción de oxidación parcial de metano a metanol es un proceso discontinuo que requiere de tres etapas: activación del catalizador en O<sub>2</sub> a 450°C, adsorción de CH<sub>4</sub> a 200°C y desorción de metanol promovido por un flujo de agua/N<sub>2</sub> a 150°C. Para evitar poner en riesgo la seguridad, se realiza una breve purga del volumen del reactor con N<sub>2</sub> entre cada etapa.

### 3. Resultados y discusión

En un primer lugar, se trató de demostrar la capacidad de adsorción de  $\text{CH}_4$  de los centros activos del catalizador. Para ello, primero se hace pasar por el reactor  $\text{CH}_4$  a  $200^\circ\text{C}$  y, seguidamente, se introduce un gas de arrastre ( $\text{N}_2$  u  $\text{O}_2$ ) a la vez que se aumenta la temperatura (rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). El efluente del reactor es analizado por MS, tal como se muestra en la Figura 1 la señal de  $\text{CO}_2$  registrada para la zeolita Cu-Na-MOR.

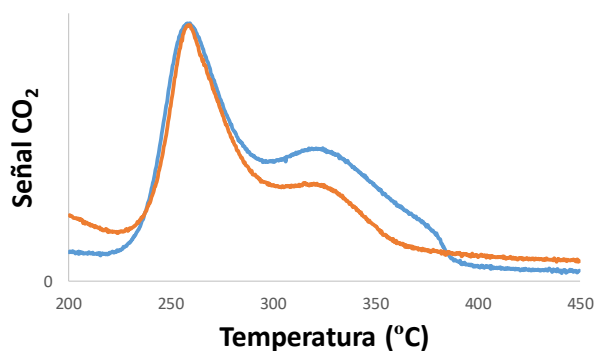


Figura 1: Valoración de la capacidad de adsorción de metano de la zeolita Cu-Na-MOR

La presencia de  $\text{CO}_2$  demuestra que el  $\text{CH}_4$  es adsorbido sobre la superficie del catalizador y que para ser desorbido es preciso subir la temperatura. El hecho de que se genere  $\text{CO}_2$  usando como gas de arrastre tanto  $\text{N}_2$  como  $\text{O}_2$  y exactamente a las mismas temperaturas, implica que es el oxígeno de la estructura del catalizador el que interviene en la oxidación. La presencia de dos picos de  $\text{CO}_2$  a diferente temperatura sugiere la presencia de dos centros activos diferentes.

La reacción de oxidación parcial se estudió para alimentaciones de distinta concentración en la etapa

de adsorción, con el objetivo de evaluar la influencia en el rendimiento de metanol de la presión parcial de  $\text{CH}_4$  y la presencia de  $\text{O}_2$ . Los resultados se muestran en la Tabla 1. También se realizaron pruebas sin realizar la etapa de activación del catalizador, obteniéndose cantidades despreciables de metanol en estos casos.

Se puede observar como la zeolita con estructura MOR es claramente más eficaz que la ZSM5 en todas las condiciones estudiadas, lo cual puede deberse a su mayor contenido en

Tabla 1: Rendimiento de metanol en función del tipo de alimentación

Proporciones alimentación (%) $\text{CH}_4 : \text{N}_2 : \text{O}_2$	Producción de metanol ( $\mu\text{mol CH}_3\text{OH}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	
	Cu - Na - MOR	Cu - H - ZSM5
100 : 0 : 0	13,4	8,9
20 : 80 : 0	3,1	1,5
20 : 72 : 8	3,7	1,5

cobre tras el proceso de intercambio iónico. Además, el rendimiento de metanol disminuye de manera proporcional al bajar la concentración de  $\text{CH}_4$  en la etapa de adsorción debido a la menor presión parcial de este gas, pero no se ve influenciado por la presencia de  $\text{O}_2$ .

### 4. Conclusiones

Las zeolitas con estructura MOR y ZSM5 intercambiadas con cobre son capaces de adsorber metano, por un lado, y de catalizar la reacción de oxidación parcial a metanol, por otro. Se ha demostrado experimentalmente, que la presencia de oxígeno durante la etapa de adsorción no afecta al rendimiento de metanol, lo que abre la posibilidad de emplear estos catalizadores para el aprovechamiento de corrientes pobres de metano.

### Referencias

1. A. Setiawan, E.M. Kennedy, M. Stockenhuber, Energy Technol. 5 (2017) 521 - 538
2. P. Tomkins, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, Acc. Chem. Res. 50 (2017) 418 - 425
3. E.M. Alayon, M. Nachttegaal, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, Chem. Commun. 48 (2012) 404 - 406



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.092

## Captura de CO<sub>2</sub> y metanación in situ sobre catalizadores duales: 10Ni10Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efecto de la temperatura de calcinación

A. Bermejo-López\*, B. Pereda-Ayo, J. R. González-Velasco, J. A. González-Marcos

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940-Leioa, Bizkaia, España

\* [alejandro.bermejo@ehu.eus](mailto:alejandro.bermejo@ehu.eus)

### 1. Introducción

La utilización de materiales con función dual (DFM) para la metanación de CO<sub>2</sub>, procedente de corrientes diluidas, a través de la ecuación de Sabatier, sin la necesidad de la etapa previa de secuestro y concentración está mostrando actualmente un interés creciente<sup>1-3</sup>. Los materiales duales, contienen un producto alcalino o alcalinotérreo que actúa como adsorbente y un metal que asiste la reacción de metanación, y permiten la captura de CO<sub>2</sub> y su conversión directa a metano, sin la necesidad de procesos térmicos intermedios intensivos en consumo energético. En este contexto, el objetivo de este trabajo es estudiar la viabilidad de catalizadores 10Ni10Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la captura y metanación in situ de CO<sub>2</sub>. Se determinará la influencia de la temperatura de calcinación (550, 650, 750 y 850 °C) sobre las propiedades físico-químicas de la muestra sintetizada y sus propiedades catalíticas.

### 2. Experimental

Se prepararon 4 catalizadores con función dual identificados como 10NiNa T, donde T hace referencia a la temperatura de calcinación (T=550, 650, 750 o 850 °C). La síntesis se realizó mediante impregnación húmeda secuencial, impregnando en primer lugar el adsorbente. Todas las muestras preparadas se han caracterizado física y químicamente por adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, DRX, H<sub>2</sub>-TPR, CO<sub>2</sub>-TPD, TSPR, TEM, isothermas de adsorción de H<sub>2</sub> y XPS.

La actividad catalítica de las muestras sintetizadas se evaluó en un reactor tubular vertical de acero inoxidable. Previo al análisis, la muestra se redujo con una corriente compuesta por 10% H<sub>2</sub>/Ar aumentando progresivamente la temperatura desde 25 °C hasta su temperatura de calcinación menos 50 °C, durante 60 min. Se monitorizó en continuo (FTIR MKS MultiGas 2030) la concentración de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y H<sub>2</sub>O durante la etapa de almacenamiento/captura de CO<sub>2</sub> (11% CO<sub>2</sub>/Ar, 1 min) seguida de su hidrogenación/metanación a CH<sub>4</sub> (10% H<sub>2</sub>/Ar, 2 min), con una purga de Ar intermedia. Los experimentos se llevaron a cabo con un caudal total de 1200 ml min<sup>-1</sup> (45000 h<sup>-1</sup>) en el rango de temperatura comprendido entre 280 y 520 °C, y los parámetros catalíticos se calcularon como valores promedio de tres ciclos consecutivos.

### 3. Resultados y discusión

El incremento de la temperatura de calcinación produce una reducción de la superficie específica del catalizador que pasa de 91 m<sup>2</sup>/g para la muestra calcinada a 550 °C a 78 m<sup>2</sup>/g para la calcinada a 850 °C. En los difractogramas de rayos X no se observa ningún pico correspondiente a compuestos de sodio, lo que indica que el adsorbente se encuentra altamente disperso y que no se ve afectado por el incremento de la temperatura de calcinación. Sin embargo, se observan picos de difracción correspondientes a NiO en todos los catalizadores, cuya intensidad disminuye según se incrementa la temperatura de calcinación. Mientras tanto, aparecen nuevos picos de difracción asignados al aluminato de níquel, cuya intensidad aumenta con la temperatura de calcinación. Se observa que el tamaño medio de cristal de NiO aumenta con la temperatura, debido a la sinterización progresiva de la fase metálica. Estos resultados se corroboraron por

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.093

## Modelado y simulación de la captura de CO<sub>2</sub> y metanación in situ sobre el catalizador dual 4Ru10Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A. Bermejo-López\*, B. Pereda-Ayo, J. R. González-Velasco, J. A. González-Marcos

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940-Leioa, Bizkaia, España

\* [alejandro.bermejo@ehu.es](mailto:alejandro.bermejo@ehu.es)

### 1. Introducción

El proceso de captura de CO<sub>2</sub> y metanación in situ sobre materiales con función dual muestra interés creciente en los últimos años<sup>1</sup>. Los materiales duales para la metanación de CO<sub>2</sub> incorporan un compuesto alcalino o alcalinotérreo que actúa como adsorbente y un metal noble que asiste la reacción de metanación. El catalizador dual seleccionado para este trabajo es Ru-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El objetivo del presente estudio es lograr un modelo que sea capaz de simular la evolución temporal de los reactivos y productos de la reacción de Sabatier (CO<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>⇌CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O) operando en ciclos sucesivos de adsorción e hidrogenación.

### 2. Experimental

El catalizador se preparó por impregnación húmeda y los ensayos experimentales de adsorción/metanación se realizaron en un horno tubular vertical de acero inoxidable. Previo al análisis, la muestra se redujo en una corriente de 10% H<sub>2</sub>/Ar a 350 °C durante 45 min. La concentración de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O a la salida del reactor se determinó mediante FTIR (MKS MultiGas 2030). Durante la etapa de almacenamiento de CO<sub>2</sub> se alimentó una corriente de 5% CO<sub>2</sub>/Ar durante 2,5 min y en la etapa de hidrogenación una corriente de 10% H<sub>2</sub>/Ar durante 5 min. Se utilizó una corriente de Ar como purga entre ciclos. La operación se llevó a cabo a 350 °C. La evolución temporal de los diferentes compuestos (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O) se calcula a partir del balance de materia de un reactor de flujo pistón con dispersión axial que opera en estado transitorio. Para completar el modelo es necesario definir la evolución temporal de la ocupación de los centros de adsorción<sup>2-3</sup>:

$$\text{Fase gaseosa: } \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{D}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\rho}{\varepsilon} r_i \quad \text{Fase adsorbente: } \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \frac{r_i}{\Omega}$$

donde  $\theta_i$  es la fracción de recubrimiento del componente  $i$  y  $\Omega$  es la capacidad de adsorción total (mmol/g). Las ecuaciones cinéticas utilizadas durante las etapas de adsorción, purga y metanación se recogen en la Tabla 1. Para la resolución numérica de las ecuaciones diferenciales parciales, la longitud del reactor catalítico se discretizó en 19 elementos y el sistema de ecuaciones diferenciales resultante se resolvió en un programa específicamente diseñado y desarrollado en *Scilab*.

### 3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los perfiles de concentración a la salida de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O en un ciclo de adsorción y metanación. Al inicio del ciclo de adsorción, el catalizador adsorbe todo el CO<sub>2</sub> alimentado en forma de carbonatos (Na<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>⇌Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Para describir el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> se ha supuesto que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de CO<sub>2</sub> y a la fracción de centros libres (ec. 1). También se ha supuesto que el CO<sub>2</sub> puede adsorberse sobre un centro que previamente tiene H<sub>2</sub>O adsorbida, desplazándola y formando el carbonato (2NaOH+ CO<sub>2</sub>⇌Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O). A medida que transcurre el periodo de adsorción, la fracción de recubrimiento de CO<sub>2</sub> ( $\theta_{CO_2}$ ) aumenta progresivamente hasta 1, indicando la completa saturación de los centros de adsorción. Durante este proceso también se observa un aumento progresivo de la concentración de CO<sub>2</sub> hasta igualar la concentración de entrada al reactor. A continuación,

se observa un ligero descenso de  $\theta_{CO_2}$  durante el periodo de purga debido a la desorción de una parte de  $CO_2$  que se encuentra débilmente adsorbido. Este proceso se ha descrito a través de la ec. (2). Finalmente, durante la etapa de hidrogenación, los carbonatos se descomponen ( $Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na_2O + CO_2$ ) con una velocidad de reacción proporcional a la concentración de  $H_2$  y a  $\theta_{CO_2}$  (ec. 3). En este periodo  $\theta_{CO_2}$  desciende hasta cero, indicando la completa descomposición de los carbonatos.

Se aprecia la formación de  $CH_4$  durante la etapa de hidrogenación. Se ha considerado que la velocidad de formación de  $CH_4$  es proporcional a la concentración de  $CO_2$  y  $H_2$ , incluyendo un término de resistencia que indica la adsorción de  $CO_2$  sobre los centros activos (ec. 6). La velocidad de formación de  $CH_4$  es más rápida que la velocidad de descomposición de carbonatos para formar  $CO_2$ .

Se observa  $H_2O$  a la salida del reactor en los dos periodos, hidrogenación y adsorción. Durante la hidrogenación de  $CO_2$  se producen  $CH_4$  y  $H_2O$ , de acuerdo a la estequiometría de la reacción ( $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$ ) cabría esperar que la formación de  $H_2O$  doblara la de  $CH_4$ . Sin embargo, los resultados experimentales indican que la formación de  $H_2O$  es mucho menor. Por ello se ha considerado la adsorción de  $H_2O$  sobre los centros de adsorción ( $Na_2O + H_2O \rightleftharpoons 2NaOH$ ), con una velocidad proporcional a su concentración y a la fracción de centros libres (ec. 8). Así, a medida que transcurre la etapa de hidrogenación, la fracción de centros ocupados por agua ( $\theta_{H_2O}$ ) aumenta. De esta forma, al inicio del ciclo de adsorción, parte de los centros se encuentran ocupados por agua. El  $CO_2$  desplaza al  $H_2O$  para formar el carbonato, observándose  $H_2O$  a la salida del reactor. Se ha considerado que parte del  $H_2O$  desplazada se puede adsorber débilmente sobre un centro ya carbonatado compartiendo centro, probablemente formando un bicarbonato poco estable ( $\theta_{H_2O}^*$ ).

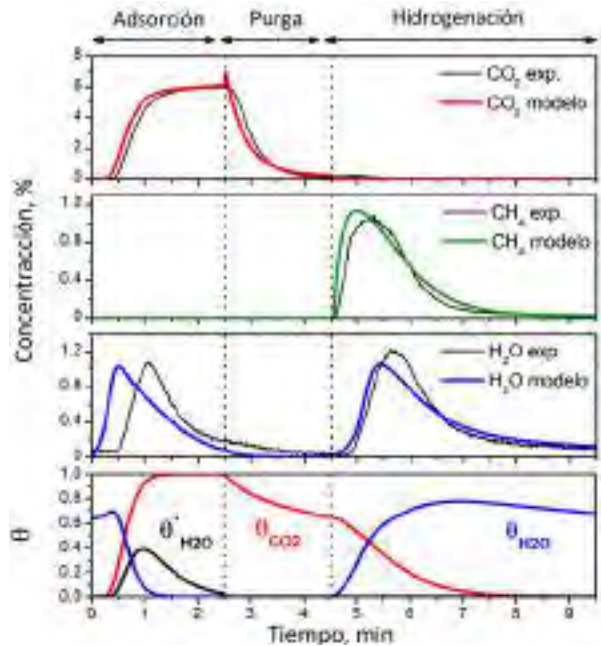


Figura 1. Evolución de reactivos, productos y factor de recubrimiento en el último nodo del reactor a 350 °C.

	Adsorción $CO_2$	Purga con Ar	Metanación
$CO_2$	$r_{CO_2} = -k_1 \cdot C_{CO_2} \cdot (1 - \theta_{CO_2} - \theta_{H_2O}) - k_2 \cdot C_{CO_2} \cdot \theta_{H_2O}$ (1)	$r_{CO_2} = k_6 \cdot \theta_{CO_2}$ (2)	$r_{CO_2} = k_7 \cdot \theta_{CO_2} \cdot C_{H_2} - r_{CH_4}$ (3)
$CH_4$	$r_{CH_4} = 0$ (4)	$r_{CH_4} = 0$ (5)	$r_{CH_4} = k_8 \cdot b \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2} / (1 + b \cdot P_{CO_2})$ (6)
$H_2O$	$r_{H_2O} = k_2 \cdot C_{CO_2} \cdot \theta_{H_2O} - k_3 \cdot (1 - \theta_{CO_2} - \theta_{H_2O}) \cdot C_{H_2O} - k_4 \cdot C_{H_2O} \cdot \theta_{H_2O} - k_5 \cdot C_{CO_2} \cdot \theta_{H_2O}^*$ (7)		$r_{H_2O} = 2 \cdot r_{CH_4} - k_5 \cdot C_{H_2O} \cdot (1 - \theta_{CO_2} - \theta_{H_2O}) - k_9 \cdot \theta_{H_2O}$ (8)

Tabla 1. Ecuaciones de velocidad utilizadas.

#### 4. Conclusiones

El modelo desarrollado en este trabajo permite predecir la evolución temporal de reactivos y productos durante la operación de adsorción de  $CO_2$  y metanación, considerando que los centros de adsorción pueden ser ocupados por  $CO_2$ ,  $H_2O$  o simultáneamente por ambos compartiendo centro. Se observa un ligero desajuste en la evolución temporal de la concentración de  $H_2O$  durante el ciclo de adsorción que requerirá la modificación de la ecuación cinética correspondiente para mejorar el ajuste.

#### Referencias

1. M. S. Duyar, M. A. A. Treviño, R. J. Farrauto, Appl. Catal B. 370 (2015) 168-169.
2. K. Coenen, F. Gallucci, E. Hensen, M. van Sint Annaland. Chem. Eng. J. 355 (2019) 520-531.
3. M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, V. Schmeißer, B. Bandl-Konrad, L. Zimmermann. Appl. Catal B. 142 (2013) 861-876.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad por el proyecto (CTQ2015-67597-C2-1-R-MINECO/FEDER,UE) y la ayuda predoctoral (BES-2016-077855) y por el Gobierno Vasco (IT657-13y).

quimisorción de  $H_2$ , observándose valores de dispersión de 3,5% para la muestra 10NiNa 550 y 0,5% para la muestra 10NiNa 850. Esta tendencia también se observó por microscopía TEM.

La presencia de un 10%  $Na_2CO_3$  proporciona al catalizador centros básicos débiles y medios, presentando la mayor parte de la capacidad de adsorción de  $CO_2$  por debajo de los 400 °C. El incremento de la temperatura de calcinación reduce la basicidad total, y en especial reduce la capacidad de adsorción de  $CO_2$  a temperaturas elevadas. En los experimentos  $H_2$ -TPR se detectaron tres picos de consumo de  $H_2$  pertenecientes a las especies de níquel ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ). Según se incrementa la temperatura de calcinación, el consumo de hidrógeno se desplaza hacia temperaturas más altas, reduciéndose notablemente las especies tipo  $\alpha$ -NiO en favor de las especies  $\beta$  y  $\gamma$ . De hecho, en los catalizadores calcinados a 750 y 850 °C, el níquel se encuentra principalmente como  $\gamma$ -NiO. En los experimentos  $H_2$ -TPR, el catalizador 10NiNa 550 presenta un pico de NO y  $NH_3$ , indicando que la muestra contiene restos de nitratos procedentes del precursor de níquel. El resto de catalizadores, presentan unos perfiles planos para el NO y  $NH_3$ , señalando que 650 °C es suficiente para descomponer completamente los precursores.

La Figura 1 muestra la evolución de la capacidad de almacenamiento de  $CO_2$  y la producción por ciclo de  $CH_4$  y CO con la temperatura. La cantidad de  $CO_2$  almacenado y la producción por ciclo de  $CH_4$  siguen una tendencia similar, presentando un máximo alrededor de 400 °C. La producción de CO aumenta progresivamente con la temperatura, pero su producción es significativamente inferior a la de  $CH_4$ . El incremento de la temperatura de calcinación disminuye notablemente la capacidad de almacenamiento de  $CO_2$  y la producción de  $CH_4$ . Por ejemplo, el catalizador 10NiNa 550 produce 210 mmol  $CH_4$ /g a 400 °C, doblando incluso la producción del segundo catalizador más activo (10NiNa 650 °C). El descenso del área específica, la disminución de la dispersión de níquel y la formación progresiva de aluminato de níquel se traducen en una disminución de las prestaciones catalíticas de los sólidos sintetizados a medida que aumenta la temperatura de calcinación.

#### 4. Conclusiones

Se han sintetizado catalizadores para la captura y metanación de  $CO_2$  con formulación  $10Ni10Na_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ . A medida que aumenta la temperatura de calcinación, las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados se ven mermadas notablemente. En especial, la dispersión de níquel se reduce significativamente y se obtienen especies de níquel con fuerte interacción con el soporte que limitan su reducibilidad. El catalizador calcinado a 550 °C (10NiNa 550), que se descompone por completo en la hidrogenación, presenta la mayor producción de  $CH_4$  (210 mmol/g a 400°C) con una elevada selectividad (90%). Por lo tanto, se propone 550 °C como la temperatura óptima de calcinación.

#### Referencias

1. M. S. Duyar, M. A. A. Treviño, R. J. Farrauto, A. Catal B. 370 (2015) 168-169.
2. Duyar MS, Wang S, Arellano-Treviño MA, Farrauto RJ. J CO2 Util. 15 (2016) 65-71.
3. Wang S, Farrauto RJ, Karp S, Jeon JH, Schunk ET. J CO2 Util. 27 (2018) 390-7.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad por el proyecto (CTQ2015-67597-C2-1-R-MINECO/FEDER,UE) y la ayuda predoctoral (BES-2016-077855) y por el Gobierno Vasco (IT657-13y).

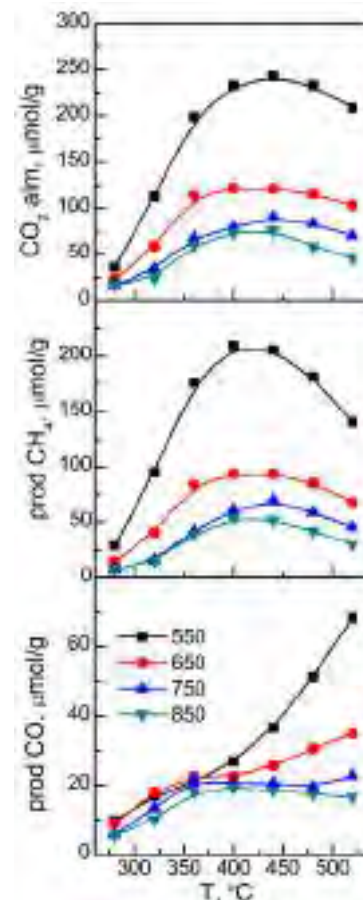


Figura 1. Evolución de la capacidad de almacenamiento de  $CO_2$ , producción por ciclo de  $CH_4$  y CO con la temperatura.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.094

## Cinética de la metanación de CO<sub>2</sub> sobre catalizador Ni-La/Na-BETA

A. Quindimil, K. Alconada, U. De-La-Torre, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco\*

Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Leioa, España

\*[juanra.gonzalezvelasco@ehu.eus](mailto:juanra.gonzalezvelasco@ehu.eus)

### 1. Introducción

Desde inicios del siglo XX, la reacción de sabatier ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) se ha empleado principalmente en plantas de producción de amoníaco para purificar corrientes ricas en hidrógeno. Hoy en día, esta reacción también se contempla como una vía para mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub>, principal causa del cambio climático, y simultáneamente almacenar energía renovable en forma de vector energético mediante el proceso "Power-to-Gas". A pesar de que la metanación de CO<sub>2</sub> se ve favorecida termodinámicamente ( $\Delta G_{298\text{K}} = -130,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), la completa hidrogenación del CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> (ganancia de 8 electrones) es un proceso con considerables limitaciones cinéticas<sup>1</sup>. Por tanto, se requiere la presencia de un catalizador para alcanzar velocidades de reacción y selectividades aceptables. Generalmente, se emplean catalizadores soportados de níquel dado su bajo coste y buena actividad. La metanación de CO<sub>2</sub> sobre estos catalizadores se puede llevar a cabo a través de dos mecanismos de reacción<sup>2</sup>: ruta "carbonilo" y ruta "formiato". Según la ruta "carbonilo", la metanación de CO<sub>2</sub> ocurre vía disociación de CO<sub>2</sub> a CO y oxígeno atómico, seguido de la disociación de CO a oxígeno y carbono (etapa limitante), el cual es finalmente hidrogenado a metano. En la ruta "formiato", en cambio, la etapa limitante es la formación de formiato (HCOO<sup>-</sup>) que se obtiene a través de la reacción entre CO<sub>2</sub> molecular adsorbido e hidrógeno atómico. Esta especie es posteriormente hidrogenada a CH<sub>4</sub>.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la cinética de reacción intrínseca sobre un catalizador de níquel soportado sobre zeolita Na-BETA y promovido con La (centros básicos). Además, se pretende determinar la ecuación cinética que mejor prediga la velocidad de reacción en un amplio rango de condiciones de operación.

### 2. Experimental

Se sintetizaron 45 g de catalizador Ni-La/Na-BETA utilizando métodos de intercambio iónico e impregnación. Primero, se preparó el soporte Na-BETA a partir de H-BETA mediante 2 intercambios iónicos sucesivos a 60 °C y pH 7. Después, se incorporaron el La (primero) y Ni (segundo) mediante sucesivas impregnaciones a humedad incipiente y con calcinaciones intermedias a 550 °C. Finalmente, el catalizador se prensó, molió y tamizó para obtener el tamaño de partícula deseado (0,3-0,5 mm). Los datos cinéticos se obtuvieron usando 0,25 g de catalizador en un reactor de lecho fijo equipado con controladores de flujo, nivel, presión y temperatura. Previamente el catalizador se redujo a 500 °C durante 1h con 20% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y se estabilizó a 350 °C. Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo a velocidades espaciales de 12.000-48.000 h<sup>-1</sup>, presión de 2 bar, temperaturas entre 260 y 300 °C y conversiones de CO<sub>2</sub>, generalmente, inferiores al 10% (condiciones de reactor diferencial). Los órdenes de reacción aparentes se determinaron a través de regresión lineal múltiple, mientras que la energía de activación se calculó mediante la ecuación de Arrhenius.

### 3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el efecto de las presiones parciales de los reactivos sobre la velocidad de reacción a 275 °C. En la Figura 1a, se observa que la velocidad de reacción aumenta con la presión parcial de CO<sub>2</sub> con tendencia hacia saturación a altas presiones. Lo mismo ocurre al variar la presión parcial de H<sub>2</sub> (Figura 1b): la velocidad de reacción muestra una dependencia moderada a bajas presiones y tiende a una dependencia de orden cero a elevadas presiones. Ajustando estos resultados a un modelo de ley potencial sencillo ( $-r_A = k p_{\text{H}_2}^\alpha p_{\text{CO}_2}^\beta$ ), se calcularon los órdenes de reacción aparentes  $\alpha$  y  $\beta$ : 0,25 y 0,15, respectivamente. Estos valores indican que la velocidad de reacción no es muy dependiente de las presiones parciales, de acuerdo también

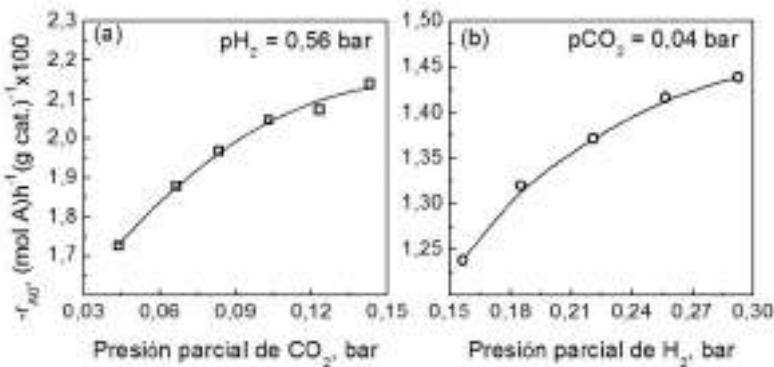


Figura 1. Efecto de la presión parcial de (a) CO<sub>2</sub> y (b) H<sub>2</sub> sobre  $(-r_{A0})$ .

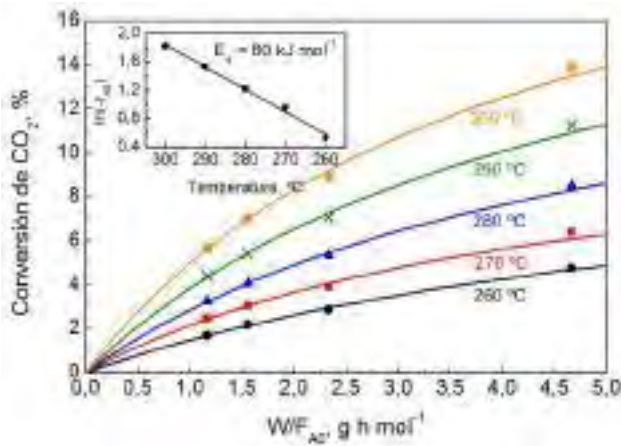


Figura 2. Curvas  $X_A$  vs.  $W/F_{A0}$  y energía de activación

a los resultados obtenidos por Weatherbee y Bartholomew<sup>3</sup>. Sin embargo, estos autores observaron que los órdenes de reacción calculados a partir del modelo de ley potencial varían con la temperatura, a tener en cuenta para el desarrollo del modelo mecanístico completo.

En la Figura 2 se muestra la conversión de CO<sub>2</sub> en función del tiempo espacial a 5 temperaturas de reacción: 260, 270, 280, 290 y 300 °C. La velocidad de reacción (pendiente de la curva  $X_A$  vs.  $W/F_{A0}$ ) disminuye a lo largo del lecho catalítico ( $\approx W/F_{A0}$ ) y aumenta de forma exponencial con la temperatura

T, °C	$(-r_{A0})$ , mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>
260	1,70E-02
270	2,61E-02
280	3,40E-02
290	4,65E-02
300	6,21E-02

Tabla 1. Velocidades de reacción iniciales.

(Tabla 1). Del mismo modo, la selectividad no deseada hacia CO (reacción RWGS) disminuye con el tiempo espacial (no se muestra). La energía de activación aparente ( $E_a$ ) obtenida a partir de los valores de velocidad de reacción inicial  $(-r_{A0})$  mostrados en la Tabla 1 y aplicando la ecuación de Arrhenius ha resultado ser de 80 kJ mol<sup>-1</sup>, encontrándose en el intervalo establecido por otros autores<sup>1-4</sup> para catalizadores de Ni soportado, entre 70 y 120 kJ mol<sup>-1</sup>.

#### 4. Conclusiones

La cinética de la reacción de metanación sobre el catalizador Ni-La/Na-BETA no se ve fuertemente afectada por la presión parcial de los reactivos, pero sí por la temperatura. La aparición de CO a bajos tiempos espaciales, sugiere que es una especie intermediaria y que la reacción podría llevarse a cabo a través de la ruta "carbonilo". Los órdenes aparentes de la reacción a 275 °C son 0,25 (H<sub>2</sub>) y 0,15 (CO<sub>2</sub>) y la energía de activación es de 80 kJ mol<sup>-1</sup>.

#### Agradecimientos

Al MINECO por el apoyo financiero (CTQ2015/67597-C-2-1-R). Al Gobierno Vasco (IT657-13) y a la UPV/EHU (beca PIF-15/351).

#### Referencias

1. P. Marocco, E. A. Morosanu, E. Giglio, et al., Fuel 225 (2018) 230-242.
2. C. V. Miguel, A. Mendes, L. M. Madeira, J. CO<sub>2</sub> Util. 25 (2018) 128-136.
3. G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, J. Catal. 77 (1982) 460-472.
4. J. Lefebvre, S. Bajohr, T. Kolb, Fuel 239 (2019) 896-904.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.095

## Estudio mediante espectroscopias *in situ* del efecto promotor de Ru en catalizadores Co/TiO<sub>2</sub> para la síntesis de Fischer-Tropsch

F. Bertella<sup>1,2</sup>, P. Concepción<sup>1</sup>, C. W. Lopes<sup>1,2</sup>, G. Agostini<sup>3</sup>, A. Martínez<sup>1</sup> \*

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química (ITQ), Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Valencia, España.

<sup>2</sup> Fundación CAPES, Ministerio de Educación de Brasil, Brasilia-DF, Brasil.

<sup>3</sup> Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock, Alemania.

\*Autor principal: [amart@itq.upv.es](mailto:amart@itq.upv.es)

### 1. Introducción

La síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) sobre catalizadores de Co soportado es un proceso industrial de gran relevancia para la producción de combustibles ultralimpios a partir de gas de síntesis o *syngas* (CO+H<sub>2</sub>). La naturaleza química del soporte (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o TiO<sub>2</sub>) y la presencia de promotores son dos de los principales factores que determinan el comportamiento de estos sistemas en la SFT. A pesar de que los catalizadores Co/TiO<sub>2</sub> presentan alta actividad y selectividad a la fracción C<sub>5+</sub> de interés, la baja área específica de TiO<sub>2</sub> convencional y la complejidad que introduce el efecto SMSI característico de óxidos reducibles han contribuido a que hayan sido mucho menos estudiados en comparación a Co/SiO<sub>2</sub> o Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otra parte, aunque el Ru se ha descrito como uno de los promotores más eficientes en catalizadores de Co, los estudios previos sobre el origen del efecto promotor del Ru y de su concentración en sistemas Co/TiO<sub>2</sub> son escasos y no exentos de controversia [1]. En base a estas premisas, en este trabajo se ha llevado a cabo un estudio mediante distintas espectroscopias *in situ* (XAS, FTIR, XPS) para elucidar estas cuestiones en catalizadores de Co soportado en fase pura TiO<sub>2</sub>-anatasa de alta área promovidos con diferentes cantidades de Ru.

### 2. Experimental

Los catalizadores CoRu/TiO<sub>2</sub> se prepararon por co-impregnación de TiO<sub>2</sub>-anatasa de alta área [2] empleando Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como precursores en las cantidades necesarias para obtener aprox. un 10% en peso de Co y concentraciones de Ru de 0 (sin Ru), 0,5, 1,0 y 1,5% en peso (valores nominales). Posteriormente las muestras secas se calcinaron a 300 °C durante 3 h en flujo de aire. Los catalizadores se han denominado CoRu(x), donde x es el % en peso real de Ru (ICP-OES). Además de técnicas convencionales (DRX, adsorción de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-TPR, STEM-EDX), en este estudio se han utilizado espectroscopias *in situ* (XAS, FTIR, XPS-Auger) para caracterizar los catalizadores tanto en su estado reducido como en condiciones de reacción. Los experimentos de SFT se realizaron en un reactor de lecho fijo a 220 °C, 20 bar y relación molar H<sub>2</sub>/CO de 2, previa reducción *in situ* de los catalizadores en flujo de H<sub>2</sub> a 400 °C durante 10 h.

### 3. Resultados y discusión

El contenido (% en peso, ICP-OES) de Co fue de ~12 %, mientras que el de Ru fue de 0,2, 0,7 y 1,2% para los catalizadores promovidos. Los valores ligeramente inferiores de A<sub>BET</sub> y V<sub>poro</sub> (Tabla 1) respecto a los del soporte (158 m<sup>2</sup>/g, 0,28 cm<sup>3</sup>/g) indican un bloqueo insignificante de poros al incorporar las fases metálicas. Los GR de Co tras reducción en H<sub>2</sub> a 400 °C/10 h fueron similares y muy elevados (90±2%), a pesar de que la adición de Ru disminuyó las temperaturas de las dos etapas de reducción de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Co<sup>0</sup> (H<sub>2</sub>-TPR). Además, la adición de Ru dio lugar a un aumento en la cantidad de H<sub>2</sub> quimisorbido debido a la adsorción sobre Ru<sup>0</sup>, a la disminución del tamaño medio de partícula de Co<sup>0</sup> (STEM), y a un menor efecto SMSI en relación al catalizador no promovido (ver más adelante). Por otra parte, los catalizadores promovidos mostraron

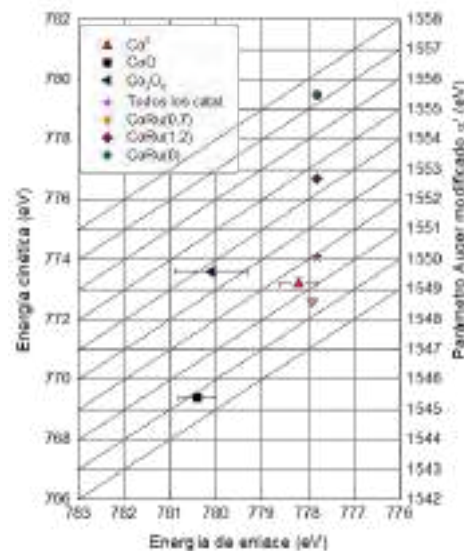
mayores valores de actividad (MTY) y selectividad a  $C_{5+}$  respecto al no promovido, observándose un máximo en MTY y en  $TOF_0$  a una concentración de Ru de 0,2% en peso (Tabla 1).

**Tabla 1.** Propiedades físico-químicas y catalíticas de los catalizadores Co(Ru)/TiO<sub>2</sub>.

Catalizador	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{poro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	H <sub>2</sub> quimisorbido (μmol/g)	GR <sup>a</sup> (%)	d(Co <sup>0</sup> ) <sup>b</sup> (nm)	MTY <sup>c</sup> ·10 <sup>3</sup> (mol <sub>CO</sub> /g <sub>Me</sub> /h)	TOF <sub>0</sub> <sup>d</sup> ·10 <sup>2</sup> (s <sup>-1</sup> )	S(C <sub>5+</sub> ) <sup>e</sup> (% C)
CoRu(0)	144	0,25	8,9	89	12,1	24,3 - 21,4	4,6	50,8
CoRu(0.2)	135	0,24	17,6	88	8,3	98,3 - 55,7	9,3	56,8
CoRu(0.7)	146	0,26	39,1	92	8,8	82,3 - 39,8	3,5	52,1
CoRu(1.2)	148	0,25	32,4	93	7,8	57,0 - 32,1	3,2	56,0

<sup>a</sup> Grado de reducción del Co tras activación en H<sub>2</sub> a 400 °C/10 h. <sup>b</sup> Tamaño medio de partícula de Co<sup>0</sup> medido por STEM. <sup>c</sup> MTY (*Metal-time yield*): actividad por masa total de Co+Ru (inicial - estado *pseudo*-estacionario). <sup>d</sup> TOF extrapolado a TOS= 0, calculado a partir de la cantidad de metal accesible obtenida por quimisorción de H<sub>2</sub>. <sup>e</sup> Selectividad a la fracción C<sub>5+</sub> a una conversión de CO de 10%.

Puesto que la caracterización convencional no permitió explicar satisfactoriamente los resultados catalíticos, se llevó a cabo una caracterización adicional mediante espectroscopias *in situ* XAS (en sincrotrón), FTIR y XPS de los catalizadores reducidos y en condiciones de reacción. Los resultados de XAS en el borde K del Ru y XPS indicaron que todo el Ru está unido a Co en NPs bimetalicas (Co-Ru) en el promovido con 0,2% de Ru, mientras que una parte del Ru (mayor a mayores contenidos) está formando agregados de NPs pequeñas de ~1 nm sobre el TiO<sub>2</sub>. Estas NPs de Ru<sup>0</sup> tienen una contribución despreciable a la actividad global (ensayo con catalizador de referencia 0,4%Ru/TiO<sub>2</sub>). Los resultados de FTIR en flujo de *syngas* (220 °C, 1 bar), por otro lado, indicaron una reestructuración superficial del Co<sup>0</sup> hacia centros más insaturados (defectos) de mayor reactividad únicamente en los catalizadores promovidos con Ru. El carácter menos dinámico del Co<sup>0</sup> en el catalizador CoRu(0) sugiere un mayor efecto SMSI en éste, ya que una mayor fracción de Co<sup>0</sup> superficial estaría "inmovilizada" por interacción con las especies parcialmente reducidas (TiO<sub>x</sub>) del soporte. Interessantemente, el análisis de los resultados XPS-Auger tras reacción con *syngas* (220 °C, 9 bar) mostró la presencia, además de Co<sup>0</sup> (única especie observada en el promovido con 0,2% de Ru), de especies Co-C en el catalizador no promovido y de Co-O en los promovidos con 0,7 y 1,2% de Ru (*Wagner-plot*, Figura 1). La presencia de estas especies inactivas en SFT explicaría el menor TOF de CoRu(0), CoRu(0,7) y CoRu(1,2) respecto a CoRu(0,2).



**Figura 1.** *Wagner-plot* de energías de enlace, energías cinéticas Auger, y parámetros Auger modificados ( $\alpha'$ ) para compuestos referencia y catalizadores después de reacción a 220 °C y 9 bar.

#### 4. Conclusiones

La promoción con Ru de catalizadores Co/TiO<sub>2</sub> mejora la dispersión de Co<sup>0</sup> y la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>, dando lugar a un aumento en actividad (MTY) y S<sub>C<sub>5+</sub></sub>. La actividad (MTY, TOF) presenta un máximo para el catalizador CoRu(0,2), en el que todo el Ru está unido a Co en NPs bimetalicas Co-Ru. El mayor TOF de este catalizador se explica por la formación, durante los primeros eventos de reacción, de especies inactivas Co-C y Co-O en el catalizador no promovido y los promovidos con >0,2% de Ru, respectivamente, lo que sugiere una menor capacidad de éstos para hidrogenar rápidamente especies C y O adsorbidas en la superficie del catalizador tras la disociación de CO.

#### Referencias

1. E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, G.H. Via, J. Catal. 143 (1993) 345-368.
2. F. Bertella, P. Concepción, A. Martínez, Catal. Today 296 (2017) 170-180.

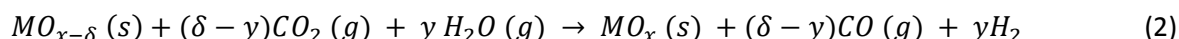
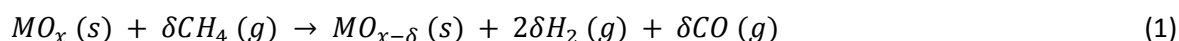


Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.096

**Efecto de la adición de Ni a la perovskita  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$  para la producción de gas de síntesis en procesos cíclicos de reformado de  $\text{CH}_4$  y disociación de  $\text{CO}_2$** **Daniel Sastre<sup>1</sup>, David P. Serrano<sup>1,2</sup>, Patricia Pizarro<sup>1,2</sup>, Juan M. Coronado<sup>\*3</sup>**<sup>1</sup> Instituto IMDEA Energía. Avenida Ramón de la Sagra, 3, Parque Tecnológico de Móstoles, Madrid, España<sup>2</sup> Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, c/Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid, España<sup>3</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie, 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.\*Autor principal: [jm.coronado@csic.es](mailto:jm.coronado@csic.es)**1. Introducción**

La obtención de gas de síntesis tiene un importante impacto tecnológico debido a su uso en diversos procesos, entre los que cabe destacar la producción de combustibles mediante la síntesis de Fischer-Tropsch. Actualmente existe un indudable interés en emplear tecnologías más sostenibles, que aprovechen las energías renovables, y que permitan reducir la huella de carbono de estas transformaciones. En este contexto los ciclos termoquímicos redox representan una vía interesante para incorporar la energía solar térmica a la producción de combustibles. En estos ciclos un óxido metálico redox ( $\text{MO}_x$ ) es utilizado como portador de oxígeno en las etapas de reducción y oxidación. Dentro de este concepto general recientemente ha cobrado interés la tecnología de reformado de  $\text{CH}_4$  acoplada a la disociación de  $\text{CO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>, que implica las siguientes reacciones:



En la etapa de reducción (1), el metano reacciona con el oxígeno liberado del óxido redox ( $\text{MO}_{x-\delta}$ ), produciendo  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ . En la etapa siguiente, el agente oxidante,  $\text{CO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{O}$ , se disocia para producir  $\text{CO}$  o  $\text{H}_2$ , respectivamente, al mismo tiempo que el sólido se re-oxida a su estado inicial,  $\text{MO}_x$ . Algunas perovskitas de metales de transición, con estequiometría  $\text{ABO}_3$ , poseen características muy adecuadas para este proceso por sus altas estabilidad termoquímica y elevadas conductividades eléctrica e iónica. En particular las perovskitas con composición  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  (LSF) ofrecen una buena capacidad redox a temperaturas más moderadas que otros óxidos de referencia empleados en ciclos termoquímicos<sup>2</sup>. Con el fin de mejorar la productividad a gas de síntesis, la adición de Ni como catalizador se plantea como una estrategia potencialmente atractiva<sup>3</sup>. Con el objetivo de comprobar la validez de este planteamiento, en este trabajo se ha estudiado la actividad de muestras basadas en Ni (0.5-2% mol/mol) impregnado sobre la perovskita  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_3$ , que ha demostrado en ensayos previos sus óptimas propiedades redox

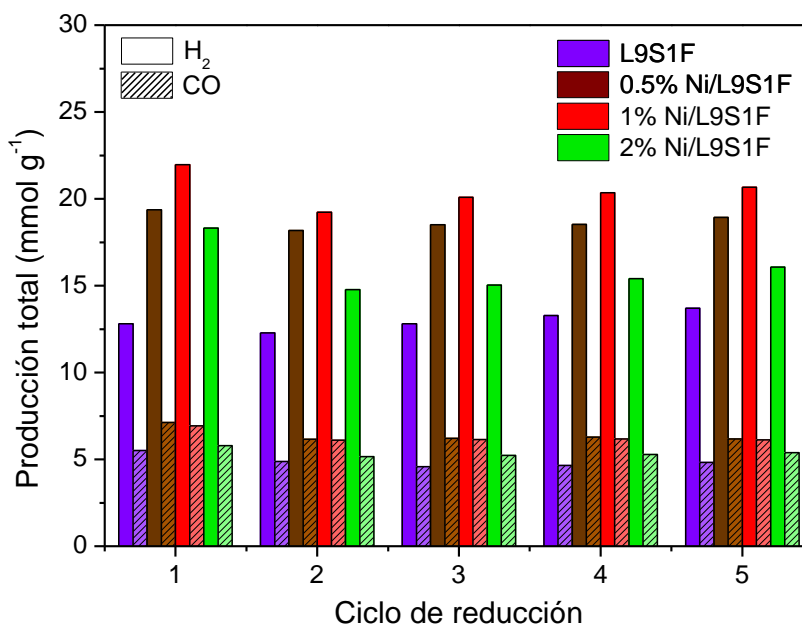
**2. Experimental**

La síntesis de perovskitas se ha realizado mediante una modificación del método de Pechini, mientras que la adición de Ni se ha llevado a cabo mediante impregnación húmeda. La morfología y estructura de las diferentes muestras se analizó mediante análisis elemental (ICP-OES), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La capacidad redox de la perovskita L9S1F se ha estudiado por termogravimetría (TGA) en ensayos a 1000 °C en atmósfera inerte para la etapa de reducción y a 600 °C en aire para la oxidación. Por último, los ciclos termoquímicos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a escala laboratorio analizando los gases de salida mediante un espectrómetro de masas. Los experimentos se han llevado a cabo en condiciones isoterma a 850 °C, variando la composición de la alimentación entre

5% CH<sub>4</sub> en Ar para las reducciones, y 5% CO<sub>2</sub> en He para las oxidaciones en intervalos de 30 minutos. Posteriormente las muestras empleadas en los ciclos fueron analizadas de nuevo por DRX y SEM.

### 3. Resultados y discusión

La caracterización de las muestras mediante DRX revela la obtención de una fase pura de perovskita con estructura romboédrica, sin ninguna contribución de NiO ó Ni, mientras que los ensayos termogravimétricos demuestran su capacidad redox. Durante los ciclos termoquímicos con reformado de metano realizados en el reactor de lecho fijo, se obtuvieron altas producciones de H<sub>2</sub> y CO, tal como se muestra en la Figura 1.



**Figura 1.** Producción de H<sub>2</sub> y CO sobre La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> durante el reformado de metano (etapa de reducción) en ciclos sucesivos

La incorporación de Ni en la superficie mejora la productividad de gas de síntesis para los tres cargas metálicas ensayadas, aunque los mejores resultados se alcanzan para la muestra con 1% de Ni. Tras el primer ciclo, cuyo rendimiento es ligeramente superior, la producción de CO e H<sub>2</sub> se mantiene en constante para todas las muestras, confirmando la estabilidad del sistema. Por otra parte, la relación H<sub>2</sub>/CO varía con el tiempo, siendo aproximadamente 2 durante los 10-12 primeros minutos y aumentando hasta 7 hacia el final de la etapa. Esto es debido a que la reacción de descomposición de metano para producir H<sub>2</sub> y C se ve favorecida cuando se alcanza el mayor grado de reducción del sólido. Asimismo, en la etapa de oxidación el Ni también incrementa la producción de CO debido a dos rutas de reacción, la reoxidación de la perovskita con el oxígeno procedente de la disociación de CO<sub>2</sub>, y la reacción de Boudouard con el carbono depositado en la etapa previa. Finalmente, la caracterización de las muestras tras reacción indica que no hay segregación de fases y el sólido mantiene la estructura inicial de la perovskita.

### 4. Conclusiones

Los ciclos termoquímicos con reformado de metano y disociación de CO<sub>2</sub> utilizando perovskitas LSF producen altas cantidades de gas de síntesis. La impregnación con Ni, mejora su rendimiento a gas de síntesis, pero también promueve la descomposición de metano, generando altas cantidades de C depositado. No obstante, la oxidación posterior con CO<sub>2</sub> también produce elevadas concentraciones de CO debido a la reacción de Boudouard.

### Referencias

1. P.T. Krenzke, J.R. Fosheim, J.H. Davidson, Sol. Energy 156 (2017) 48-72.
2. A. Evdou, V. Zaspalis, L. Nalbandian, Fuel 89 (2010) 1265-1273.
3. C. Dueso, M. Ortiz, A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, Chem. Eng. J. 188 (2012) 142-154.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.097

## Oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas con TiO<sub>2</sub> en microrreactores

Javier Fernández Catalá<sup>‡</sup>, German Garrigós Pastor<sup>1</sup>, Ángel Berenguer-Murcia<sup>1</sup>, Diego Cazorla Amorós<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia Materiales y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, España.

\*Autor principal: cazorla@ua.es

### 1. Introducción

La eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) a baja concentración es un tema de gran interés debido a que estos compuestos son muy perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. El estudio de la eliminación de propeno es interesante, ya que es un COV causante del smog fotoquímico<sup>1</sup>. Una forma novedosa de eliminar este contaminante es mediante fotocatalisis heterogénea. Entre los distintos fotocatalizadores existentes el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es uno de los más estables y activos catalíticamente, por lo que es uno de los materiales más estudiados para esta finalidad<sup>2</sup>. La comunidad científica está dedicando importantes esfuerzos en investigar nuevos métodos de síntesis para optimizar los factores que afectan a la actividad del fotocatalizador<sup>1,3</sup>. Una alternativa que se ha estudiado comparativamente poco es la disposición de esta fase activa en microrreactores, lo que aportaría todas las ventajas derivadas de la intensificación de procesos a esta metodología<sup>4</sup>, destacando el mejor contacto fluido-catalizador y el aumento de la eficiencia de la iluminación. Estas ventajas hacen pensar en la obtención de sistemas más eficientes respecto a la utilización de fotocatalizadores usando reactores convencionales<sup>5</sup>. Con todo lo expuesto anteriormente, en este trabajo se ha rellenado el interior de un microrreactor con una suspensión de TiO<sub>2</sub> comercial (P25, polvo) obteniendo un dispositivo con una alta actividad fotocatalítica usando una luz LED, siendo esta superior a la del reactor utilizado convencionalmente para la eliminación de propeno en aire.

### 2. Experimental

En este trabajo se ha incorporado TiO<sub>2</sub> comercial (P25, EVONIK) en un microrreactor "Microchip" (Micronit, Material del Chip: borosilicato, Volumen: 9,5 µL). Con la finalidad de obtener dispositivos con una caída de presión baja se incorporó 0,02 g de surfactante (Pluronic F-127) en la suspensión de 0,12 g de P25 y 0,62 g de etanol. Seguidamente se calcinó el sistema a 350 °C con la finalidad de eliminar el surfactante y así generar cierta porosidad, como se concluyó en trabajos realizados previamente<sup>5</sup>. Los experimentos de fotocatalisis se realizaron haciendo pasar una mezcla de 100 ppm de propeno en aire sintético con un caudal de 8 mL/min sobre la muestra (Figura 1), irradiando con un LED ( $\lambda=365$  nm y Potencia irradiada = 1W), hasta alcanzar un régimen estacionario<sup>5</sup>. En este trabajo también se realizaron experimentos de fotocatalisis del TiO<sub>2</sub> incorporado en un reactor de cuarzo de lecho fijo convencional<sup>1</sup>. Estos ensayos catalíticos se realizaron con la finalidad de comparar los resultados fotocatalíticos del TiO<sub>2</sub> en el microrreactor con los obtenidos en un reactor convencional de cuarzo.



**Figura 1.** (a) Imagen del sistema experimental usado para los ensayos de oxidación fotocatalítica de propeno utilizando microrreactores (b,c) Imágenes del relleno de un microrreactor con TiO<sub>2</sub> (P25).

### 3. Resultados y discusión

Los resultados más relevantes obtenidos de este trabajo se presentan en la Figura 1 b, c y en la Tabla 1. En la Figura 1 b, c se observa que con la metodología descrita en este trabajo se consigue un relleno de P25 parcialmente homogéneo y con cierta porosidad en el interior del microchip favoreciendo que se produzca una caída de presión baja en el sistema cuando se hace pasar un gas. En la Tabla 1 se comparan las condiciones experimentales utilizadas para la P25 en los microrreactores y en reactor convencional en la oxidación total de propeno, así como la actividad catalítica que presentan ambos sistemas. Se observa que el microrreactor presenta una caída de presión ligeramente superior al reactor convencional. Sin embargo la configuración de microrreactor presenta una conversión total de propeno (100 %) utilizando la misma potencia irradiada (1 W) que en el reactor convencional debido a las ventajas de los microrreactores<sup>3</sup> y a una mejor iluminación del TiO<sub>2</sub><sup>5</sup> utilizando una menor masa de P25. Este valor de conversión de propeno en los microrreactores se mantuvo durante 24 h de reacción en las condiciones indicadas en la Tabla 1. Respecto a la actividad catalítica de ambas configuraciones en función de la velocidad de producción de CO<sub>2</sub> (moles CO<sub>2</sub>/ (moles P25·s)) se observa que la configuración de microrreactor presenta un valor dos órdenes de magnitud superior respecto al reactor convencional. El elevado valor de actividad catalítica junto con la baja caída de presión y la estabilidad del sistema hace interesante el uso de microrreactores rellenos de TiO<sub>2</sub> para la eliminación de COVs.

**Tabla 1.** Comparación de las condiciones experimentales y de fotoactividad catalítica de los microrreactores y reactor convencional.

Muestra	Masa catalizador (mg)	Flujo de propeno (ml/min)	Tiempo de residencia (mg·min/ml)	Δ Presión reactor (bar)	Potencia Irradiada (W)	Conversión de propeno (%)	Velocidad de producción de CO <sub>2</sub> (moles CO <sub>2</sub> / (moles P25·s))
P25-Micro	1,18	8	0,15	0,60	1	100	0,399
P25-Reactor	110	30	3,66	0	1	55	0,001

### 4. Conclusiones

En este trabajo, se ha desarrollado una metodología sencilla para inmovilizar un fotocatalizador comercial (P25) en el interior de un microrreactor (Micronit, Microfluidic Chips) en una configuración de lecho empaquetado. Estos microrreactores con P25 presentan una conversión total de propeno a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en las condiciones estudiadas. Además, las P25 incorporada en los microrreactores presentan un valor elevado en la velocidad de producción de CO<sub>2</sub> (moles CO<sub>2</sub>/ (moles P25·s)) siendo este superior al obtenido por la P25 en un reactor convencional. Los microrreactores con una baja caída de presión y una alta fotoactividad catalítica son muy interesantes para la eliminación de COVs trabajando a presión atmosférica.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO (proyecto CTQ2015-66080-R MINECO/FEDER) por la financiación recibida. JFC agradece al MINECO el contrato FPI (BES-2016-078079).

### Referencias

1. M.A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J.J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 298–309.
2. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986.
3. J. Fernández-Catalá, L. Cano-Casanova, M.A. Lillo-Ródenas, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, *Molecules* 22 (2017) 2243–2259.
4. A. Tanimu, S. Jaenicke, K. Alhooshani, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 792–821.
5. J. Fernández-Catalá, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, *Materials* 11 (2018) 1149–1159.
6. J.M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 85–93.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

0.098

## Estudio del efecto del tamaño de cristal de zeolita en sistemas híbridos $\text{TiO}_2$ /ZSM-5 para la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas.

Miriam Sánchez Rubio<sup>1</sup>, Javier Fernández Catalá<sup>1</sup>, Ángel Berenguer Murcia<sup>‡</sup>, Diego Cazorla Amorós<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia Materiales y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, España.

\*Autor principal: cazorla@ua.es

### 1. Introducción

La eliminación de propeno a baja concentración es un tema de gran interés debido que esta molécula se engloba dentro de los contaminantes denominados compuestos orgánicos volátiles (COVs). Estos compuestos presentan la problemática de que son muy perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana<sup>1</sup>. Una forma interesante de eliminar el propeno existente a bajas concentraciones es mediante fotocatalisis heterogénea. Entre los distintos fotocatalizadores existentes el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los más estables y activos catalíticamente, por lo que es uno de los materiales más estudiados para esta finalidad<sup>2</sup>. La comunidad científica está dedicando importantes esfuerzos en investigar nuevos métodos de síntesis para optimizar los factores que afectan a la actividad del fotocatalizador<sup>3</sup>. Un enfoque diferente es combinar el  $\text{TiO}_2$  con diversos materiales porosos (sílices porosas, materiales de carbón y zeolitas entre otros) con la finalidad de sintetizar materiales con elevada porosidad y así favorecer la concentración de compuestos orgánicos diluidos cerca de la fase activa ( $\text{TiO}_2$ )<sup>4</sup>. De entre los distintos materiales adsorbentes las zeolitas presentan un gran interés como soportes o materiales para formar materiales compuestos con la finalidad de eliminar contaminantes fotocatalíticamente a baja concentración, debido a sus propiedades como la distribución de tamaños de poro y tamaño de canal uniformes, así como una gran área superficial disponible para la adsorción y su capacidad de intercambio iónico<sup>5</sup>. Con todo lo comentado anteriormente en el presente trabajo se estudia la síntesis de  $\text{TiO}_2$  con una porosidad jerárquica, desarrollado en nuestro grupo de investigación<sup>3</sup>, en presencia de la zeolita ZSM-5 obteniendo materiales compuestos  $\text{TiO}_2$ /ZSM-5. También se estudió el efecto del tamaño de cristal de la zeolita (comparando una zeolita comercial con tamaño de cristal de  $\sim 300$  nm y una zeolita coloidal con tamaño de cristal de  $\sim 100$  nm) tanto en la síntesis de los materiales como en la actividad fotocatalítica resultante en la eliminación fotocatalítica de propeno.

### 2. Experimental

En este trabajo se han desarrollado materiales híbridos  $\text{TiO}_2$ /ZSM-5; para ello se utilizó una zeolita comercial "NH<sub>4</sub>-ZSM-5" que fue intercambiada con K siguiendo la receta de M. Navlani y col.<sup>6</sup> (Com-ZSM-5) y una "nanozeolita" "K-ZSM-5" sintetizada siguiendo la receta de S. Nejad-Darzi y col.<sup>7</sup>. Para la realización de la síntesis se disolvieron 5 g del precursor de titanio (Tetrabutóxido de titanio o TTB) en 7,9 g de EtOH (Disolución A). La disolución se dejó en agitación durante 10 minutos. A continuación, se dispersaron 0,8 g de la zeolita correspondiente en 0,8 g de EtOH y 0,3 g de H<sub>2</sub>O con una sonda de ultrasonidos con una potencia de 60 W y durante 5 min; seguidamente se añadió a la dispersión 1,6 g HAc Glacial, 0,3 g de Pluronic P127, 0,4 g de Formamida y 0,4 g de Urea. La disolución se dejó en agitación durante 10 minutos ("disolución B"). La "disolución B" se añadió gota a gota sobre la "disolución A" en agitación. Rápidamente se trasvasó la disolución resultante a un autoclave (40 mL) y se calentó a 60 °C durante 24h. Seguidamente la temperatura se aumentó a 120 °C y se mantuvo dicha temperatura durante 24 horas. Las muestras obtenidas se calcinaron a 500 °C con una rampa de calentamiento de 1°C/min en una mufla. Los materiales sintetizados en este trabajo se caracterizaron mediante FRX, SEM, EDX, TEM, DRX, e Isotermas de adsorción

de nitrógeno a 77K. Los experimentos de fotocatalisis se realizaron en un reactor de cuarzo de lecho fijo en el que se introdujo el fotocatalizador, haciendo pasar una mezcla de 100 ppm de propeno en aire sintético con un caudal de 30 mL/min, irradiando con una lámpara de UV ( $\lambda=365$  nm) hasta alcanzar un régimen estacionario.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados más relevantes obtenidos de este trabajo se presentan en la Tabla 1. En ella se comparan los dos materiales compuestos y el  $\text{TiO}_2$  original; se observa la presencia de  $\text{TiO}_2$  en ambos materiales compuestos siendo el material preparado con la zeolita comercial el que presenta una mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$ . Además, se observa mediante la ecuación de Scherrer (DRX) que el tamaño de partícula de  $\text{TiO}_2$  es menor que el de el  $\text{TiO}_2$  original. Respecto a la conversión de propeno de las muestras se observa que la muestra Nano-ZSM-5/ $\text{TiO}_2$  presenta una mayor conversión respecto a los otros materiales, incluso presentando un porcentaje menor de  $\text{TiO}_2$ . Para una mejor comprensión de los resultados de fotoactividad se expresan con respecto a los moles de fase activa (moles  $\text{CO}_2$  producidos/(moles  $\text{TiO}_2 \cdot \text{s}$ )). Se observa que los materiales que tienen zeolita presentan unos valores de actividad superiores a la muestra original. Este hecho se puede deber al efecto de concentración del propeno que ejerce la zeolita en las proximidades del fotocatalizador. Además, se observa un efecto en la actividad catalítica que depende del tamaño de la zeolita, ya que el sistema híbrido con presencia de las partículas de zeolita de menor tamaño presenta una velocidad de producción de  $\text{CO}_2$  superior.

**Tabla 1.** Porcentaje de  $\text{TiO}_2$  en peso, tamaño de partícula (TEM) y actividades fotocatalíticas de los materiales sintetizados en polvo.

Muestra	FRX (% $\text{TiO}_2$ )	Tamaño $\text{TiO}_2$ (nm) <sup>1</sup>	Tamaño ZSM-5 (nm) <sup>2</sup>	Conversión de propeno (%)	Velocidad de producción de $\text{CO}_2$ (moles $\text{CO}_2$ / (moles P25·s))
Nano-ZSM-5/ $\text{TiO}_2$	56	9	120	82	0,0023
Com-ZSM-5/ $\text{TiO}_2$	62	9	210	53	0,0014
$\text{TiO}_2$	100	13	-	65	0,0010

<sup>1</sup> Obtenido a partir de los difractogramas mediante aplicación de la ecuación de Scherrer

<sup>2</sup> Obtenidos a partir de las imágenes de TEM

### 4. Conclusiones

Se ha desarrollado una estrategia de síntesis de materiales compuestos de  $\text{TiO}_2$  de porosidad jerárquica con zeolitas ( $\text{TiO}_2$ /ZSM-5) para su aplicación como fotocatalizadores en la eliminación de propeno. Los materiales preparados ( $\text{TiO}_2$ /ZSM-5) presentan una mejora en la actividad fotocatalítica por masa de fase activa ( $\text{TiO}_2$ ) respecto a la  $\text{TiO}_2$  original indicando que la presencia de la ZSM-5 mejora la actividad catalítica del  $\text{TiO}_2$  de porosidad jerárquica. Además, se observó que el tamaño de la zeolita presentaba un efecto en la actividad del  $\text{TiO}_2$ , siendo la muestra que contiene las partículas de zeolita de menor tamaño (Nano-ZSM-5/ $\text{TiO}_2$ ) la que presenta una mayor actividad catalítica.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO (proyecto CTQ2015-66080-R MINECO/FEDER) y a la Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2018/076) por la financiación recibida. JFC agradece al MINECO el contrato FPI (BES-2016-078079).

### Referencias

1. M.A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J.J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, Applied Catalysis B: Environmental 71 (2007) 298–309.
2. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 114 (2014) 9919–9986.
3. J. Fernández-Catalá, L. Cano-Casanova, M.A. Lillo-Ródenas, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, Molecules 22 (2017) 2243–2259.
4. Y. Paz, Solid State Phenomena. 162 (2010) 135-162.
5. Y. Kuwahara, H. Yamashita, Journal of Materials Chemistry A 21 (2011) 2407-20416
6. M. Navlani-García, M. Martis, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, K. Mori, H. Yamashita, Catalysis Science & Technology 5 (2015) 364-371.
7. S. Nejad-Darzi, A. Samadi-Maybodi, M. Ghobakhluo, J Porous Mater. 20 (2013) 909–916

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.099

## Inmovilización *in-situ* y *post-síntesis* de lipasa CaLB sobre el MOF NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)

Victoria Gascon<sup>1</sup>, Mayra B. Jimenez<sup>1</sup>, Rosa M. Blanco<sup>1</sup>, Manuel Sánchez-Sánchez<sup>1</sup>, M. Asunción Molina<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Madrid, España

\*Autor principal: [asunción.molina@csic.es](mailto:asunción.molina@csic.es)

### 1. Introducción

El descubrimiento, en 1999 [1,2], de la porosidad permanente en ciertos polímeros de coordinación, los llamados MOFs (Metal Organic Frameworks), dio lugar a una de las mayores revoluciones en el campo de los materiales porosos. Entre sus numerosas aplicaciones destaca su uso como soporte de enzimas [3].

La versatilidad de los materiales MOF no es solo estructural o de composición, sino que también se presenta en los métodos de síntesis [4]. La obtención de ciertos MOFs basados en carboxilatos se puede llevar a cabo rápidamente, en solución acuosa, y a temperatura ambiente [5]. Algunos de los MOF así formados resultan tener tamaños cristalinos en la escala nanométrica, lo que supone una ventaja en términos del área superficial disponible para la interacción con las macromoléculas enzimáticas a inmovilizar.

En este trabajo se realiza un estudio comparativo entre los métodos *in-situ* (en un solo paso, ver **Figura 1**) y *post-síntesis* (en dos pasos) para la inmovilización de lipasa (CaLB, EC 3.1.1.3) sobre el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), que previamente se ha empleado de forma exitosa como soporte para la enzima β-glucosidasa [6]. Además, se estudia la influencia de parámetros como la naturaleza del agente desprotonante, el tiempo de síntesis y la presencia del grupo amino (R-NH<sub>2</sub>).

### 2. Experimental

Los biocatalizadores *post-síntesis* se prepararon siguiendo el protocolo descrito por nuestro grupo [5]. Para ello se suspende el MOF NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), previamente sintetizado en condiciones sostenibles (medio acuoso, temperatura ambiente y pH moderado), en una disolución de lipasa (0.25 mg·mL<sup>-1</sup>) en tampón de ácido acético/acetato sódico a pH 5.0. Gracias a la posibilidad de la obtención del MOF en las citadas condiciones suaves, se pudieron preparar además biocatalizadores por el método *in-situ*. Para ello, se incorpora el extracto enzimático al medio de reacción del MOF [6] (**Figura 1**). La actividad de la enzima se determinó mediante ensayos de hidrólisis de *p*-NPA (acetato de *p*-nitrofenilo) y tributirina (tributirato de glicerilo). Los ensayos de lixiviado de la enzima en medio acuoso se realizaron resuspendiendo los biocatalizadores preparados en el mismo tampón utilizado durante la inmovilización. La cantidad de enzima lixiviada se midió utilizando el método de Bradford. La presencia de enzima en los biocatalizadores preparados se comprobó por análisis químico elemental de C/H/N/S, análisis termogravimétrico y electroforesis en gel. Las fases cristalinas presentes en las muestras MOF y los biocatalizadores se estudiaron mediante DRX de polvo.

### 3. Resultados y discusión

Mediante el método *post-síntesis* se ha determinado que el tiempo óptimo de inmovilización es de 3 horas de contacto entre el extracto enzimático y el soporte. Sin embargo, en el caso del método *in-situ*, en tan solo una hora se alcanza el valor máximo de actividad enzimática. La carga alcanzada con el método *post-*

*síntesis* fue alrededor del 2% de la enzima inicialmente disponible en el medio, frente al 88% que se alcanza con el método *in-situ*.

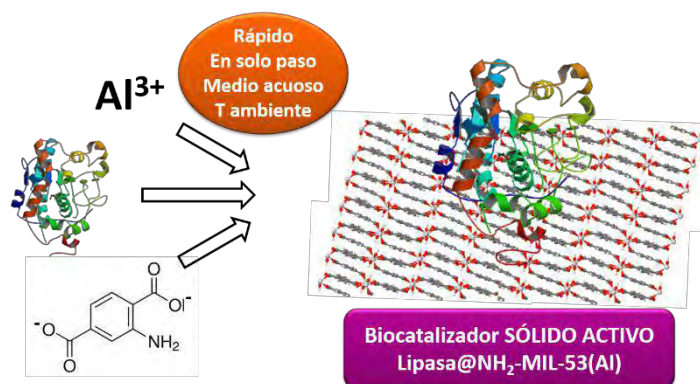


Figura 1. Esquema conceptual del método de inmovilización *in-situ*.

La actividad catalítica específica (U por mg de enzima inmovilizada) fue más alta en el método *post-síntesis*, lo que era esperable ya que el proceso de inmovilización se llevó a cabo en condiciones especialmente diseñadas para favorecer la actividad de la enzima, mientras que en el método *in-situ* primaron las condiciones que favorecían la formación del MOF. Aun así, se alcanza mayor actividad catalítica total (U por g de soporte) mediante el método *in-situ* debido a la alta eficiencia en la inmovilización de enzimas. Los datos concretos se mostrarán a lo largo de la presentación.

Mediante el método *post-síntesis* el porcentaje de enzima lixiviada durante las primeras 5 horas del ensayo fue menor del 7% de la enzima inicialmente inmovilizada, siendo inferior al 4.5% en el caso del procedimiento *in-situ*.

En vista de los resultados obtenidos, mediante la estrategia *in-situ* se consigue de forma rápida y fácil la inmovilización de lipasa sobre el material NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al). Sin embargo, es presumible que optimizando las condiciones experimentales de síntesis se consigan actividades catalíticas específicas aún mayores.

#### 4. Conclusiones

Se ha conseguido la inmovilización de lipasa CaLB sobre el MOF NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al), mediante las estrategias *in-situ* (en un solo paso) y *post-síntesis* (dos pasos). El porcentaje de enzima retenida, así como su actividad catalítica es significativamente mayor mediante el método *in-situ* que *post-síntesis* y a tiempos mucho más cortos. En ambos casos el porcentaje de enzima lixiviada después de 48 h es inferior al 9%, lo que demuestra la alta aplicabilidad de los biocatalizadores resultantes. En conclusión, la metodología de inmovilización enzimática *in-situ* sobre MOFS es útil principalmente para aquellos materiales cuyo protocolo de síntesis sea compatible con la preservación de la estabilidad y actividad de la enzima.

#### 5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Agencia Estatal de Investigación (AEI) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) a través del Proyecto MAT2016-77496-R (AEI / FEDER, UE). M.A.M. agradece al MINECO la concesión del contrato predoctoral BES-2017-082077.

#### Referencias

1. E. Li H, M. O'Keeffe, OM. Yaghi, Nature 402 [6759] (1999) 276-279
2. SS Chui, Science 283 [5405] (1991)1148-1150
3. J. Mehta, N. Bhardwaj, S.K. Bhardwaj, K.H. Kim, A. Deep, Coord. Chem. Rev. 322 (2016) 30-40.
4. N. Stock, S. Biswas, Chem Rev. 112 (2012) 933-969
5. M. Sanchez-Sanchez, N. Getachew, K. Díaz, M. Díaz-García, Y. Chebude, I. Díaz, Green Chem. 17 (2015) 1500–1509
6. V. Gascon, E. Castro-Miguel, M. Díaz-García, R.M. Blanco, M. Sanchez-Sanchez, J. Chem. Technol. Biotechnol. 92 (2017) 2583–2593



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.100

## Fotocatálisis con sulfuros octaédricos

R. Lucena, J.C. Conesa\*

<sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España

\*jconesa@icp.csic.es

### 1. Introducción

Desde hace casi un siglo [1] se estudian procesos fotocatalíticos diversos, tanto para combatir contaminantes como para aplicaciones en energía o síntesis específicas, sin olvidar los conceptos más fundamentales. El fotocatalizador más usado es el  $\text{TiO}_2$ , por su buena actividad y estabilidad y su moderado coste, pero usa sólo luz ultravioleta; por ello se buscan intensamente fotocatalizadores que sean activos con luz visible. Entre éstos se encuentran muchos sulfuros; pero en la mayoría de los casos se han usado compuestos en que los cationes tienen coordinación octaédrica, como el  $\text{CdS}$  o las calcopiritas. Nuestro grupo trabaja desde hace unos años en sulfuros de cationes octaédricos, como el  $\text{In}_2\text{S}_3$  [2] o el  $\text{SnS}_2$  [3] (que han demostrado ser más activos y estables frente a la fotocorrosión que el  $\text{CdS}$ ) o sus derivados dopados.

En esta comunicación se presentan resultados sobre otro sulfuro con cationes In octaédricos, el  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , y se dan nuevos datos sobre la fotocatalisis de degradación del colorante rodamina B usando  $\text{In}_2\text{S}_3$ , con discusiones mecanísticas sobre las distintas etapas de la misma. En ambos casos se comprueba que son activos fotocatalíticamente en todo el intervalo de longitudes de onda en que absorben luz visible.

### 2. Experimental

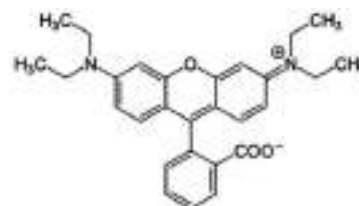
Ambos materiales se prepararon por método hidrotermal, mezclando disoluciones acuosas de cloruros de los cationes y de tiourea como fuente de azufre. Tras calentar en autoclave a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  48 h, los productos policristalinos se lavaron repetidamente con agua y se secaron a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Se caracterizaron por análisis químico, área BET, difracción X, microscopía TEM y espectroscopía UV-Vis-NIR de reflectancia difusa.

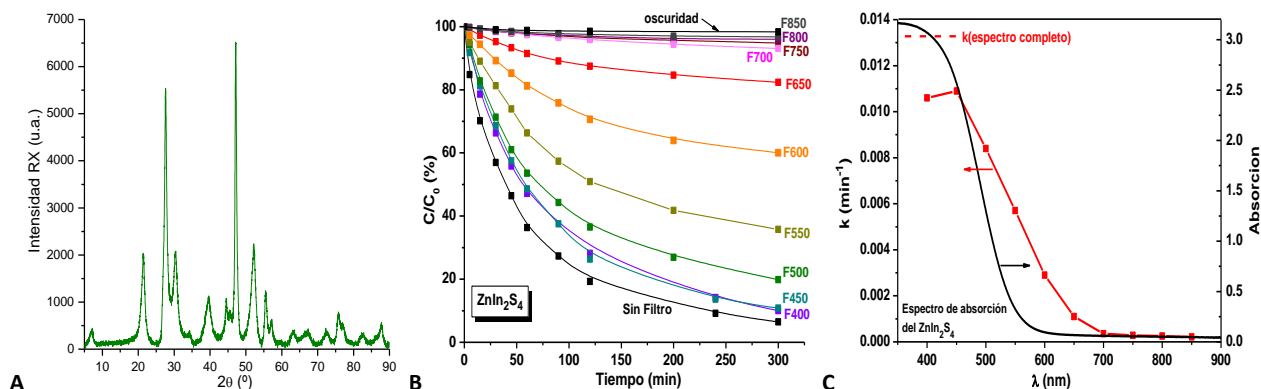
Se hicieron tests fotocatalíticos con suspensiones de 40 mg de sólido en 80 mL de disolución acuosa agitada (de  $\text{HCOOH}$  para el  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  y de rodamina B, en adelante RhB, para el  $\text{In}_2\text{S}_3$ ) y con borbotado de  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$ , usando una lámpara de Xenon de 400 W con filtro de agua para eliminar la parte IR, a la que se podían añadir filtros pasabanda ( $\text{FWHM}=40\text{ nm}$ ) para estudiar la respuesta espectral. Se tomaron periódicamente alícuotas de líquido filtradas, determinando en él las concentraciones de soluto con espectrometría UV-Vis.

### 3. Resultados y discusión

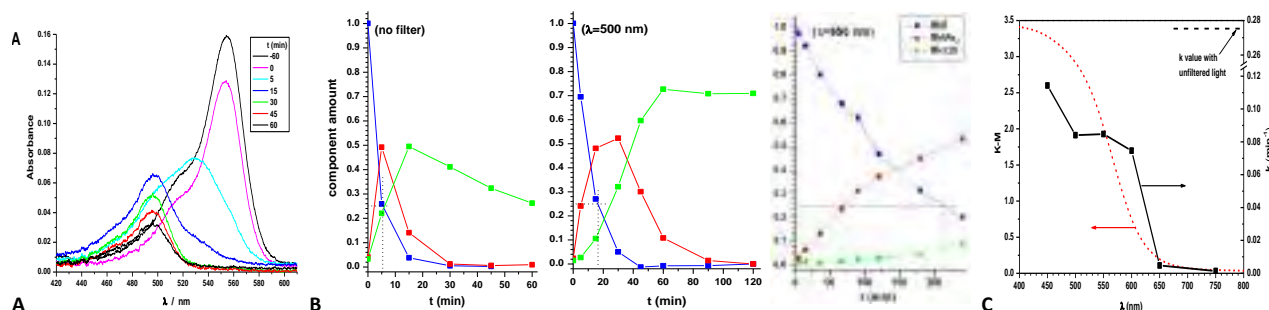
El  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ , que tiene un bandgap indirecto de  $\approx 2\text{ eV}$  y estructura en capas con un 50% de In octaédrico y resto de cationes tetraédricos, se obtuvo con buena cristalinidad sin presencia de otras fases (Fig. 1A), y  $S_{\text{BET}}=37.4\text{ m}^2/\text{g}$ . Muestra en la fotodegradación de ácido fórmico, usando todo el espectro de la lámpara de Xe, una actividad intermedia entre la de  $\text{In}_2\text{S}_3$  y  $\text{CdS}$ , y una fotocorrosión semejante a la del  $\text{CdS}$ . El análisis de su respuesta espectral (Fig. 1B-C), utilizando la colección de filtros, muestra fotoactividad en todo el espectro en que el  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  absorbe luz con su bandgap.

Se examinó también la fotodegradación del colorante RhB (ver fórmula adjunta) sobre  $\text{In}_2\text{S}_3$ , preparado y caracterizado como se reportó anteriormente [2a]. Los resultados irradiando con el espectro completo de la lámpara de Xe y con burbujeo de  $\text{O}_2$  (Fig. 2A) muestran la aparición transiente de varios otros colorantes que contribuyen al espectro. Un análisis matemático de componentes principales muestra que son tres los que contribuyen al espectro: además de la RhB inicial, el producto completamente desmetilado en los átomos de N, que es la rodamina 110 (en adelante, Rh110) y uno intermedio que tiene





**Figura 1.** A Difractograma de la muestra  $ZnIn_2S_4$ . B Perfiles de degradación de HCOOH para distintas iluminaciones. C Respuesta espectral de la constante de velocidad, comparada con el espectro de absorción.



**Figura 2.** A Evolución del espectro de colorante irradiando con toda la luz de la lámpara de Xe la disolución de RhB junto con  $In_2S_3$  y con burbujeo de  $O_2$ . B Descomposición del espectro del líquido en los tres colorantes para distintas condiciones de irradiación. C comparación entre las constantes de velocidad  $k$  de desaparición de RhB y el espectro de absorción del  $In_2S_3$ .

dos metilos en uno solo de esos átomos (llamado aquí  $RhMe_2$ ), según la comparación de sus espectros con los dados en la bibliografía [4]. Burbujeando con  $N_2$  (datos no mostrados) la degradación es más lenta, y el colorante final Rh110 casi no se degrada, indicando que ello depende principalmente de un radical  $OOH$  (o bien  $O_2^-$ ), mientras que los colorantes con metilos interaccionarían con el  $In_2S_3$  de otra manera, probablemente mediante los grupos  $N(Me)_2$ .

Un análisis espectral utilizando distintos filtros, y desglosando los tres colorantes (ver algunos ejemplos en la Fig. 2B) muestra que sólo con el espectro completo de la lámpara se degrada significativamente el Rh110, y que los otros colorantes lo hacen mucho más rápidamente, demostrando de nuevo el distinto mecanismo de fotodegradación. Representando además la velocidad de desaparición del RhB inicial frente a la longitud de onda usada queda claro, comparando con el espectro del RhB inicial (Fig. 2C), que el proceso depende de la absorción de luz por el fotocatalizador, no por el colorante.

#### 4. Conclusiones

El  $ZnIn_2S_4$  fotodegrada HCOOH en todo el espectro de luz que puede absorber, con actividad semejante a otros sulfuros activos con luz visible. El  $In_2S_3$  fotodegrada el RhB en pasos sucesivos; su análisis, unido a su respuesta espectral, da detalles de su mecanismo de reacción, distinto según el grado de metilación.

#### Referencias

- 1 C. Renz, *Helv. Ch. Acta* 4 (1921) 961.
- 2 a) R. Lucena, F. Fresno, J. C. Conesa, *Catal. Commun.* 20 (2012) 1; b) R. Lucena, J. C. Conesa, I. Aguilera, P. Palacios, P. Wahnón, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 8236.
- 3 a) R. Lucena, F. Fresno, J. C. Conesa, *Appl. Catal. A: General*, 415–416 (2012) 111; b) P. Wahnón, J. C. Conesa, P. Palacios, R. Lucena, I. Aguilera, Y. Seminovski, F. Fresno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 20401.
- 4 C. Chen, W. Zhao, P. Lei, J. Zhao, N. Serpone, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 1956.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.101

## Fotocatalizadores de CdS modificados con Ni para la producción de hidrógeno: efecto del foto-depósito de Ni sobre la fotoactividad

**Surinam Cebada<sup>1</sup>, Erika Soto<sup>1</sup>, Rufino Navarro<sup>1\*</sup>, José Luis García Fierro<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/Marie Curie 2, 28049, Madrid, España

\*[r.navarro@icp.csic.es](mailto:r.navarro@icp.csic.es)

### 1. Introducción

La producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de soluciones acuosas de etanol es una prometedora forma para producir hidrógeno de una forma sostenible<sup>1</sup>. Entre los fotocatalizadores estudiados, el CdS es uno de los más eficientes ya que posee un band gap de 2.4 eV. Sin embargo, el CdS tiene algunas desventajas tales como la rápida recombinación de los portadores de carga generados en la reacción fotocatalítica ( $e^-$  y  $h^+$ ) y su fácil fotocorrosión. Dichos fenómenos pueden ser minimizados mediante el dopaje, la combinación con otros semiconductores o con el empleo de co-catalizadores, siendo este último uno de los más eficientes. Recientes estudios en bibliografía han mostrado que el Ni y materiales basados en Ni (óxidos, hidróxidos y sulfuros), además de ser materiales de bajo costo, son eficientes como co-catalizadores para las reacciones de producción de hidrógeno a partir de soluciones acuosas de etanol<sup>2-4</sup>. Se conoce que la fotoactividad de los fotocatalizadores Ni/CdS dependen de la cantidad, estructura, estado químico e interacción de las especies de Ni depositadas en la superficie del CdS<sup>5</sup>. En este escenario, el presente trabajo investiga el efecto de las variables usadas en el foto-depósito de Ni sobre CdS sobre la concentración y características físicas de las partículas de Ni depositadas y su efecto en la fotoactividad para la producción de hidrógeno a partir de soluciones acuosas de etanol bajo irradiación visible.

### 2. Experimental

**Preparación de fotocatalizadores:** Se ha estudiado el efecto de la relación entre el volumen de disolución usada para el foto-depósito de Ni y la masa de fotocatalizador de CdS sobre el que se deposita. El foto-depósito se ha llevado a cabo usando una solución de CH<sub>3</sub>OH con un contenido del 1% en peso de Ni (usando NiCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O). El foto-depósito de Ni se ha llevado a cabo suspendiendo el CdS (comercial, Sigma-Aldrich) con agitación en la disolución que contiene el Ni y se ha irradiado (en ausencia de oxígeno) con una lámpara de Xe (150W) durante 3h. Posteriormente el catalizador fue lavado con CH<sub>3</sub>OH y secado a 80°C. Los fotocatalizadores resultantes fueron etiquetados de acuerdo a la relación: volumen disolución fotodeposito/ masa de CdS (Tabla 1):

**Tabla 1.** Condiciones en el foto-depósito de los diferentes catalizadores.

	Relación disolución fotodeposito(mL)/CdS (g)	Ni (g)/CdS(g)
Ni-CdS(100)	10/0.1	0,792
Ni-CdS(200)	20/0.1	1,584
Ni-CdS (400)	20/0.05	3,168
Ni-CdS (800)	20/0.025	6,336

**Caracterización de fotocatalizadores:** Los fotocatalizadores preparados se caracterizaron mediante isoterms de adsorción de N<sub>2</sub>, espectroscopía UV-vis, XRD, SEM y fotoluminiscencia.

**Medidas de fotoactividad:** Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor cerrado de vidrio Pyrex usando 15 mg de fotocatalizador dispersados en 150 mL de una solución NaOH (5M) con 10% vol. de etanol. El reactor fue irradiado con una lámpara de Xenón (150W) por 5 horas y se extrajo una muestra del reactor cada 60 minutos y fue analizada por CG- TCD.

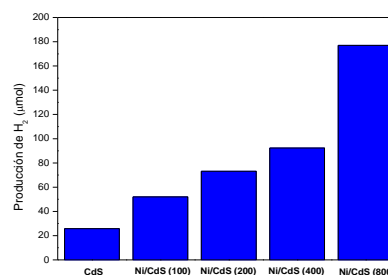
### 3. Resultados y discusión

Los resultados del análisis superficial de los fotocatalizadores Ni/CdS realizados mediante XPS (Tabla 2) indican que la variación en la relación disolución foto-depósito/CdS modifica la naturaleza de las especies

de azufre presentes en la superficie y la concentración superficial de Ni. El nivel S 2p de todos los catalizadores presenta dos componentes a 162.0 y 169 eV que son característicos de especies sulfuro y sulfato respectivamente. La concentración relativa de especies sulfato se reduce a medida que aumenta la relación disolución foto-depósito/CdS lo que indica que esta relación afecta al nivel de reducción de las especies sulfato existentes en el CdS. La energía de ligadura del nivel Ni 2p<sub>3/2</sub> (856.0-856,4 eV) indica que en todos los foto-catalizadores se encuentran especies superficiales de Ni en forma de Ni(OH)<sub>2</sub>. No se observa cambio aparente en el estado químico de estas especies con la relación disolución foto-depósito/CdS ni tampoco en la concentración de especies superficiales de Ni, salvo en el caso de la muestra preparada con la mayor relación disolución foto-depósito/CdS (Ni-CdS(800)) en la que se observa un aumento muy significativo de la concentración superficial de Ni (29.3% at frente a 11.6-11.8%at en el resto de las muestras de la serie). Los cambios superficiales observados mediante XPS en las muestras Ni/CdS tienen reflejo en su foto-actividad. La Figura 1 muestra los resultados de actividad de los fotocatalizadores Ni/CdS tras tres horas de irradiación. Se observa que todas las muestras Ni/CdS presentan un aumento de fotoactividad respecto de la muestra sin cocatalizador. Dentro de la serie Ni/CdS se observa un aumento en la fotoactividad en las muestras preparadas con mayor relación disolución foto-depósito/CdS. Especialmente significativo es el aumento de la muestra Ni/CdS (800), que presenta una fotoactividad 7 veces superior a la de la muestra CdS sin dopar. La mejora de la fotoactividad en las muestras Ni/CdS está relacionada con la modificación del grado de reducción de las especies sulfato y el grado de exposición superficial de las especies Ni que facilitan la separación de cargas y las reacción superficiales implicadas en la generación de H<sub>2</sub> a partir de etanol.

**Tabla 2.** Energías de ligadura (eV) y concentración atómica superficial de Ni (%at) en los catalizadores Ni/CdS.

	Cd3d <sub>5/2</sub>	S2p	Ni2p <sub>3/2</sub>	Ni (%at)
Ni/CdS-100	405.4	162.0 (47) 169.0 (53)	856.4	11.6
Ni-CdS-200	405.5	161.9 (75) 168.3 (25)	856,1	11.8
Ni-CdS-400	405.5	161.9 (91) 168.3 (9)	856	11.8
Ni-CdS-800	405.5	161.9 (84) 168.6 (16)	856.0	29.3



**Figura 1.** Producción de hidrógeno (μmol) sobre los fotocatalizadores Ni/CdS (solución NaOH (5M)10% vol de etanol- 150W lámpara Xe).

#### 4. Conclusiones

La variación en la relación disolución foto-depósito/CdS modifica la naturaleza de las especies de azufre presentes en la superficie y la concentración superficial de Ni. El catalizador Ni/CdS (800) presenta la mayor fotoactividad debido a la mayor cantidad de Ni depositado y la baja cantidad de sulfatos superficiales.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen la financiación del presente trabajo mediante el Proyecto de investigación CTQ2016-76505-C3-1 del Ministerio de Ciencia Innovación y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), México, 2018-000022-01EXTV-00575.

#### Referencias

1. C. Zhigang, Z. Ting-Ting, L. Qi, L. Liang-Qiu, X. Wen-Jing, X. Dongsheng, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 10128–10131.
2. D. Monica, M. Maria, A. Zsolt, I. Arpad, K. Gabriel, L. Mihaela, *Fuel* 147 (2015) 260-268.
3. M. Dina, G.E.Yu, K. Ekaterina, P. Valentin, *Mater. Today* 4 (2017) 11331–11335.
4. V. Artuto, C. Alicia, C. José Antonio, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 1450-1461.
5. S. Thomas, B. Nicolas, J.B. Maximilian, V. Aleksandar, A. Asimir, V. David, W. Regina, D. Markus, S.S. Andrei, L.R. Andrey, J. Frank, K. Jacek, F. Jochen, *Nat. Mater.* 13 (2013) 1013-1018.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.102

## Reactor continuo para la producción de jarabes de fructosa empleando glucosa isomerasa de *Caldicoprobacter algeriensis* inmovilizada en soportes amino

Sawssan Neifar<sup>1</sup>, Fadia V. Cervantes<sup>2</sup>, Amel Bouanane-Darenfed<sup>3</sup>, Antonio O. Ballesteros<sup>2</sup>, Samir Bejar<sup>1</sup> and Francisco J. Plou<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratory of Microbial Biotechnology and Engineering Enzymes, Centre of Biotechnology of Sfax, University of Sfax, Sfax 3018, Tunisia

<sup>2</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, 28049 Madrid, España

<sup>3</sup> Laboratory of Cellular and Molecular Biology (LCMB), Faculty of Biological Sciences, University of Sciences and Technology of Houari Boumediene (USTHB), Bab Ezzouar 16111, Algeria.

\*Francisco J. Plou: [fplou@icp.csic.es](mailto:fplou@icp.csic.es)

### 1. Introducción

La producción de jarabes de fructosa mediante isomerización de glucosa con glucosa isomerasa es una de las biotransformaciones enzimáticas implementadas en la industria a mayor escala, con un volumen de producción superior a 10 millones de Tm por año. Al tratarse de una enzima intracelular, se suelen emplear células enteras inmovilizadas en materiales de diferente origen, habiéndose observado limitaciones difusionales. En este trabajo, hemos trabajado con una nueva glucosa isomerasa (GI) de *Caldicoprobacter algeriensis* expresada en *E. coli* (Neifar et al., 2019). Se trata de una enzima tetramérica que muestra su máxima actividad a pH 7.0 y 90°C. La máxima conversión a fructosa obtenida con esta enzima fue aproximadamente del 55%. El empleo de altas temperaturas permite obtener una mayor concentración de fructosa en el equilibrio.

La notable termoestabilidad desplegada por esta enzima se debe fundamentalmente a la presencia de un número anormalmente alto de aminoácidos cargados negativamente en su superficie. Para favorecer el desarrollo de procesos biocatalíticos eficientes, la inmovilización de esta enzima se convierte en un aspecto fundamental (Torres-Salas et al., 2011). El objetivo de este trabajo ha sido inmovilizar esta glucosa isomerasa en distintos soportes y, con el mejor biocatalizador, diseñar un reactor de lecho fijo para la transformación en continuo de glucosa en fructosa.

### 2. Experimental

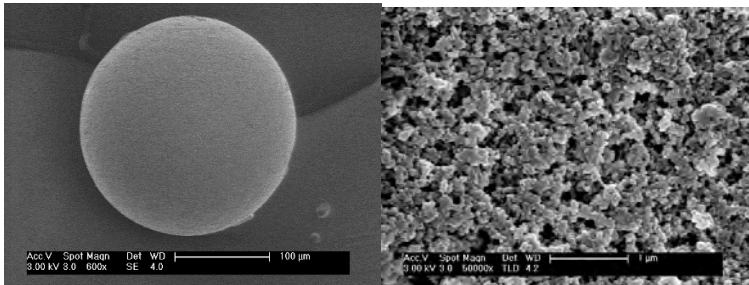
Los soportes Sepabeads activados con grupos amino se obtuvieron de Resindion S.R.L (Italia). La columna EB-CTG1-1 fue adquirida en Agarose Bead Technologies (España). Los tubos de microcentrifuga con filtros de 0.45 µm de acetato de celulosa se compraron a National Scientific (USA). La glucosa, fructosa y MOPS se adquirieron en Sigma-Aldrich (España).

Los ensayos de inmovilización de enzimas se realizaron mediante una metodología previamente puesta a punto en el laboratorio (Fernandez-Arrojo et al., 2015). El análisis de los azúcares se realizó mediante cromatografía de intercambio aniónico con detección amperométrica de pulsos (HPAEC-PAD). Las fotografías SEM se obtuvieron en un microscopio S-3000N (Hitachi, USA) previa metalización con oro.

### 3. Resultados y discusión

En primer lugar se estudiaron diferentes soportes para la inmovilización de la glucosa isomerasa. Se ensayaron métodos de adsorción (empleando resinas activadas con grupos amino) y de unión covalente (utilizando geles de agarosa activados con grupos aldehído). Los mejores resultados se obtuvieron con un soporte de polimetacrilato activado con grupos hexametilamino (Sepabeads EC-HA, ver micrografías SEM en Fig. 1). Observamos que con brazos espaciadores más cortos el rendimiento de la inmovilización fue

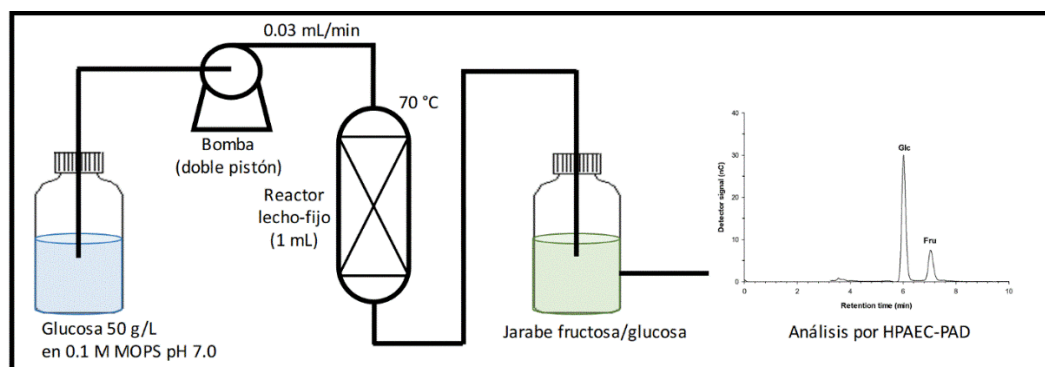
significativamente peor. En el caso de la estrategia por unión covalente, la actividad recuperada en el biocatalizador fue menor que con las resinas amino. Con el soporte Sepabeads EC-HA se optimizó la máxima carga enzimática que éste podía aceptar.



**Figura 1.** Imagen SEM del soporte Sepabeads EC-HA a 600x (izda) y 50.000x (dcha)

A continuación se realizó un estudio de la reacción de isomerización de glucosa a fructosa con el biocatalizador inmovilizado, empleando las siguientes condiciones: 50 g/L glucosa, 20 mM  $MgCl_2$ , 0.5 mM  $CoCl_2$ , 85°C, tampón MOPS 10 mM pH 7.0. Se estableció un tiempo de reacción de 3 horas, lográndose una conversión a fructosa del 43%. Posteriormente se estudió la estabilidad operacional del biocatalizador en un reactor *batch*, con ciclos de reacción de 3 horas a 85°C. Se observó que, tras 19 ciclos de reacción, la actividad residual del biocatalizador fue del 80%.

Para comprobar la estabilidad operacional de la enzima inmovilizada en la resina amino, se diseñó un reactor continuo tal como se representa en la Figura 2. Se empleó una temperatura de 70°C para favorecer la estabilidad enzimática. Bajo las condiciones indicadas de operación, se observó que tras 11 días de operación, el biocatalizador mantenía prácticamente intacta su actividad catalítica.



**Figura 2.** Esquema del biorreactor de lecho fijo utilizado para la producción en continuo de jarabe de fructosa con GI inmovilizada.

#### 4. Conclusiones

El método de inmovilización descrito para la enzima glucosa isomerasa ha resultado ser muy eficiente. La presencia de una mayor densidad de aminoácidos cargados negativamente en la superficie de la enzima facilitó la interacción robusta entre la enzima y el soporte. El biorreactor descrito en este trabajo ha mostrado un gran potencial no solo para la obtención de jarabes de fructosa de uso alimentario, sino también para otras aplicaciones como la producción de bioetanol de segunda generación a partir de celulosa.

#### Referencias

- Fernandez-Arrojo, L., Santos-Moriano, P., Rodriguez-Colinas, B., Ballesteros, A.O., and Plou, F.J. (2015). *Biotechnology Letters* 37, 1593-1600.
- Neifar, S., Hlima, H.B., Mhiri, S., Mezghani, M., Bouacem, K., Ibrahim, A.H., Jaouadi, B., Bouanane-Darenfed, A., and Bejar, S. (2019). *International Journal of Biological Macromolecules* 129, 31-40.
- Torres-Salas, P., Del Monte-Martinez, A., Cutiño-Avila, B., Rodriguez-Colinas, B., Alcalde, M., Ballesteros, A.O., and Plou, F.J. (2011). Immobilized biocatalysts: Novel approaches and tools for binding enzymes to supports. *Advanced Materials* 23, 5275-5282.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.103

## Rare earth-doped ZnO photocatalysts prepared by a microwave assisted hydrothermal method

O. Bazta<sup>1,3\*</sup>, A. Urbietta<sup>2</sup>, J. Piqueras<sup>2</sup>, P. Fernández<sup>2</sup>, M. Addou<sup>3</sup>, J.J. Calvino<sup>1</sup>, A.B. Hungría<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Metallurgical Engineering and Inorganic Chemistry, University of Cadiz, Cadiz, Spain

<sup>2</sup>Department of Material Physics, Complutense University of Madrid, Madrid, Spain

<sup>3</sup>Department of Physics, University Abdelmalek Essaadi FST, Tangier, Morocco

\* O. Bazta: [otman.bazta@gmail.com](mailto:otman.bazta@gmail.com)

### 1. Introduction

Nowadays, ZnO is universally recognized as the most suitable alternative to TiO<sub>2</sub> for a broad range of applications thanks to its proved ability to absorb a large fraction of the solar spectrum compared to TiO<sub>2</sub>, low cost, non-toxic nature and ease to modify its surface structure [1].

Unfortunately, two main limitations hamper the industrial application of ZnO photocatalyst: (i) its large band gap, of 3.37 eV, at room temperature, which limits to the UV region the fraction of photons (5%) able to initiate the photocatalytic process. ii) the fast recombination of photoinduced electron-hole pairs, which consequently restrict the photocatalytic activity under UV/Vis irradiation [3]. To overcome these limitations and improve the efficiency of ZnO as photocatalyst under solar irradiation it is necessary to modify its optical response.

In this context, different strategies have been essayed to extend ZnO visible-light response and mitigate the recombination of e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> pairs. In particular, doping with metals/nonmetals has been evidenced as a possible route to increase ZnO efficiency as photocatalyst [4].

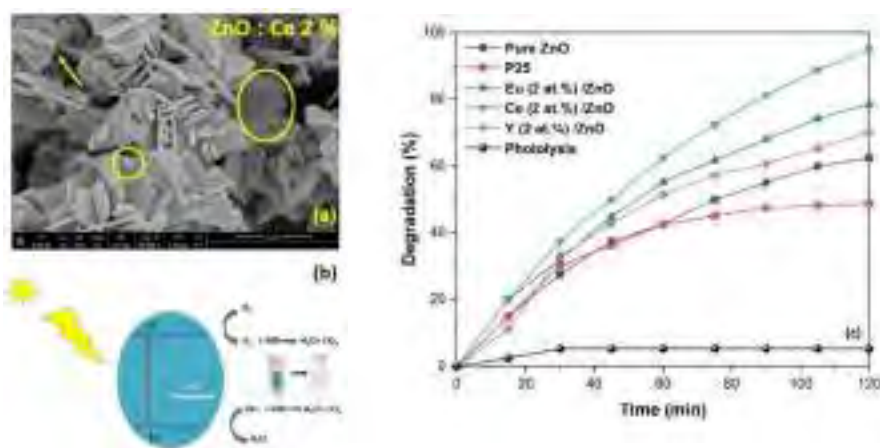
The present work describes for the first time the effects of addition of Rare Earths (RE) on crystal structure, morphological, optical and photocatalytic efficiency of ZnO based materials prepared via a microwave assisted hydrothermal method. The photocatalytic activity of different samples was assessed in the degradation, under simulated sunlight, of MB model reaction.

### 2. Experimental

**Photocatalysts Preparation.** Undoped and RE-doped photocatalyst were prepared via a microwave-assisted hydrothermal method. The preparation procedure of pure ZnO was as follows: 6 g of zinc acetate and 4 g of HMT were dissolved in 100 mL of MQ water. Then, 3M aq. NaOH solution was added dropwise into the above solution and stirred continuously for 1 h at room temperature. The uniform mixture was ultrasonicated for 1h. The resultant milky mixture was transferred and sealed in two 100 mL Teflon-lined autoclave vessels, placed into the reactors and then heated up to 180 °C in a microwave oven with a controlled power of 400 W for 18 min. The white precipitates formed were centrifuged and thoroughly washed by repeated centrifugation – redispersion with MQ water and then absolute ethanol. The white precipitates collected were dried in an air oven maintained at 110 °C for 12h. A similar procedure was used to prepare the Rare earth-doped photocatalysts. Samples modified with a 2% at. Y, Ce or Eu were prepared using the corresponding nitrate precursors. TiO<sub>2</sub> P25 from Evonik was used as a reference in the photocatalytic activity tests.

### 3. Results and discussion

Pure ZnO and rare earth (RE) (Eu, Y, Ce) doped ZnO:RE photocatalysts revealed an enhanced photoactivity under irradiation with photons with  $\lambda > 420$  nm for the degradation of methylene Blue (MB) when compared with TiO<sub>2</sub> P25. Standard analytical techniques have been used to characterize the prepared samples, such as XRD, SEM-EDX, UV-vis and photoluminescence (PL) spectroscopy. The XRD results showed that the samples had hexagonal wurtzite structures and SEM-EDX spectra confirmed the presence of the dopant as well as the expected average composition. SEM micrographs showed a random distribution of smooth nanosheets for pure ZnO, whereas a second phase in the form of small particles dispersed over the smooth nanosheets were noticed after doping, Figure 1A. The absorption edge of doped ZnO samples extended in the visible domain and the photocatalytic performance of the different ZnO: RE was found to be higher than that of pure ZnO and P-25 TiO<sub>2</sub> reference sample. Such enhancement was attributed to the high separation rate of electron-hole pairs and the concomitant decrease of the recombination rate, as evidenced by the PL study.



**Fig. 1** a) SEM image of ZnO:Ce. b) Photocatalytic mechanism of RE doped ZnO. c) The percentage of degradation vs irradiation time of different samples.

### 4. Conclusions

In summary, ZnO and ZnO:RE nanosheets have been successfully synthesized via a microwave pathway. No phase other than the wurtzite type ZnO was observed by XRD upon doping. UV-vis measurements showed that the optical absorption has shifted into the visible region after adding the different types of dopants. PL spectra confirmed the high charge separation efficiency, absence of structural defects coupled with excellent optical properties for all the ZnO:RE samples. The synthesized products (RE-doped ZnO) exhibit sunlight driven photodegradation activities higher than both ZnO and commercially available TiO<sub>2</sub>. This improved photocatalytic performance confirms that ZnO:RE systems offer potential applications for environmental remediation.

### Acknowledgements

This work was funded by MINECO (MAT2016-81118-P and MAT2016-81720-REDC).

### References

- [1] A.A. Ismail, A. El-Midany, E.A. Abdel-Aal, H. El-Shall, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1924–1928. doi:10.1016/j.matlet.2005.02.027.
- [2] S. Sun, X. Chang, X. Li, Z. Li, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5197–5203. doi:10.1016/j.ceramint.2012.12.018.
- [3] C. Gomez-Solís, J.C. Ballesteros, L.M. Torres-Martínez, I. Juárez-Ramírez, L.A. Díaz Torres, M. Elvira Zarazua-Morin, S.W. Lee, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 298 (2015) 49–54. doi:10.1016/j.jphotochem.2014.10.012.
- [4] O. Altintas Yildirim, H. Arslan, S. Sönmezöglü, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 111–121. doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.069.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.104

## About the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: sacrificial electron donor and other parameters to be considered

**Yan Wang<sup>1,2</sup>, Pilar Ramírez de la Piscina<sup>1</sup>, Narcís Homs<sup>1,2\*</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica & Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB), Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain.

<sup>2</sup> Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Barcelona, Spain.

\**narcis.homs@qi.ub.edu*

### 1. Introduction

Most of photocatalytic studies for the H<sub>2</sub> production and CO<sub>2</sub> reduction are carried out with the use of sacrificial electron donors (SED) as hole scavengers. Typical SED used are alcohols, amines and organic acids among others. All these compounds are C and H rich substances and the corresponding oxidation can give different substrates. Most of these substrates can in turn be transformed under photocatalytic conditions generating other C products and H<sub>2</sub><sup>1,2</sup>. Of course, these facts can interfere with the analysis of results corresponding to photocatalytic water splitting for H<sub>2</sub> production, and that of CO<sub>2</sub> photoreduction. However, these aspects are not usually deeply studied and therefore the analysis of the photocatalytic reaction could not be appropriate. Moreover, the effect of the pH can play a main role in the variation of the corresponding redox potentials, and, in basic solutions not enough protons could be present to ensure H<sub>2</sub> production from water splitting.

In this work, we study the photoreduction of CO<sub>2</sub> emphasizing the analysis of the effect of the SED used in the products evolved, by means of essential blank tests for the evaluation of the photocatalytic process. For such purposes, we report the study of CO<sub>2</sub> photoreduction using different TiO<sub>2</sub>-based materials and triethanolamine (TEOA) as SED.

### 2. Experimental

Mesoporous silica containing TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) and commercial P25, as reference material, were used as photocatalysts. For the photocatalytic tests, catalyst (300 mg) was dispersed in 200 mL of distilled water, containing TEOA. The mixture was placed in the photoreactor<sup>3</sup>, purged with Ar (99.995 % v/v) for 30 min and then CO<sub>2</sub> (99.99 % v/v) was bubbled (50 mL min<sup>-1</sup>) at 293 K for 90 min with stirring. Then, the system was irradiated with a 175 W Hg lamp (UV-Vis broad spectrum lamp), placed inside the reactor in a water-cooled jacket, that can serve as a filter for UV irradiation. The photocatalytic reaction was carried out at atmospheric pressure and 293 K, and followed during 4 h. The gaseous products were periodically sampled and analyzed online using a microchromatograph equipped with two columns, the analysis of H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, ethylene and acetaldehyde was carried out. The different blank experiments carried out are described in the next section.

### 3. Results and discussion

Table 1 shows the products detected during the CO<sub>2</sub> photoreaction after 4 h of irradiation using a 10 % v/v solution of TEOA. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and P25 catalysts were apparently active under the reactions conditions used. Both catalysts produced C1 substrates (CO, CH<sub>4</sub>); P25 produced almost the double amount of CO than TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> whereas the production of CH<sub>4</sub> was slightly lower for P25 than for the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst. Besides C1, H<sub>2</sub> and, unexpectedly, C2 products were also detected; no O<sub>2</sub> was detected. When the photocatalytic test was

carried out using Ar instead CO<sub>2</sub>, the amount of products decreased, this decreasing was higher for carbon-containing products than for H<sub>2</sub>. This can point that part of C1 and C2 products could be related with the transformation of CO<sub>2</sub>. On the other hand, no products in gas phase were detected under no irradiation conditions (dark).

In order to study the contribution of TEOA in the process, we carried out different tests irradiating aqueous solutions with different TEOA concentrations without photocatalyst (Table 2). In the absence of photocatalyst, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, ethylene and acetaldehyde were also obtained, indicating that at least part of the products detected in the presence of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> or P25, come from TEOA degradation under irradiation. In fact, one can expect an easy breaking of TEOA under irradiation giving C2 species in solution, which could further produce CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub><sup>4</sup>. We have carried out a similar experiment (without catalyst and a 10 % v/v TEOA as SED) under visible light irradiation. In this case only a very little amount of acetaldehyde (<400 μmol) was detected, showing the stability of TEOA under visible light irradiation.

**Table 1.** Products obtained (μmol/g), under irradiation with different catalysts using a 10 % v/v TEOA solution as SED. CO<sub>2</sub>= 50 mL min<sup>-1</sup>, T=293 K, t=4 h.

Catalyst	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	1920	2210	2405	1248	4026
P25	2688	3870	2095	1098	4439
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> *	1219	662	454	379	459

\*test carried out with Ar instead of CO<sub>2</sub>

**Table 2.** Products obtained (μmol) from the degradation of aqueous solutions of TEOA at different concentrations under UV irradiation without catalyst. CO<sub>2</sub>= 50 mL min<sup>-1</sup>, T=293 K, t=4 h.

TEOA (v/v %)	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO
10	708	1088	624	327	1075
5	337	991	508	275	1027
2.5	192	766	416	228	605

#### 4. Conclusions

This work shows that for CO<sub>2</sub> photoreduction studies, a main point to evaluate is the behavior under the reaction conditions of the sacrificial electron donor used. An analysis of the oxidation/reduction cycle of SED should be mandatory, in order to well interpret the results about CO<sub>2</sub> reduction (or H<sub>2</sub> production). Moreover, the corresponding blank tests without CO<sub>2</sub> as reactant should be always done to verify the correctness of the interpretation of the results. TEOA could be an appropriate SED for photocatalytic studies under visible irradiation.

#### References

1. P. V. Kamat, S. Jin, ACS Energy Lett. 3 (2018) 622–623.
2. J. Scaiano, A. Hainer, J. Hodgins, V. Sandre, M. Vallieres, A. Lanterna, ACS Energy Lett. 3 (2018) 542–545.
3. AC. Sola, MB Gösser, P. Ramirez de la Piscina, N. Homs, Catal. Today 287 (2017) 85-90.
4. AC. Sola, N. Homs, P. Ramirez de la Piscina, Int. J. Hydrogen Energy 41 (2016) 16629-16636.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.105

## Aplicación de catálisis heterogénea en los primeros pasos de la síntesis de oseltamivir

José M. Fraile \*, Carlos J. Saavedra

Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), Facultad de Ciencias, CSIC-Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, E-50009 Zaragoza, España

\*Autor principal: [jmfraile@unizar.es](mailto:jmfraile@unizar.es)

### 1. Introducción

Dada la complejidad de las rutas de síntesis de moléculas con actividad farmacológica, la opción de llevar a cabo transformaciones de varios pasos en "one-pot" resulta de gran interés.<sup>1</sup> La catálisis heterogénea resulta muy atractiva para ello,<sup>2</sup> tanto en el uso de catalizadores multifuncionales como en la mezcla de catalizadores con sitios mutuamente incompatibles en disolución.<sup>3</sup> Oseltamivir es uno de los antigripales más importantes para el que se han desarrollado diferentes rutas sintéticas.<sup>4</sup> La más escalable es la que parte del ácido quínico,<sup>5</sup> cuyos primeros pasos incluyen reacciones de acetalización y (trans)esterificación (Figura 1). En este trabajo hemos estudiado diferentes aproximaciones para utilizar catalizadores heterogéneos.

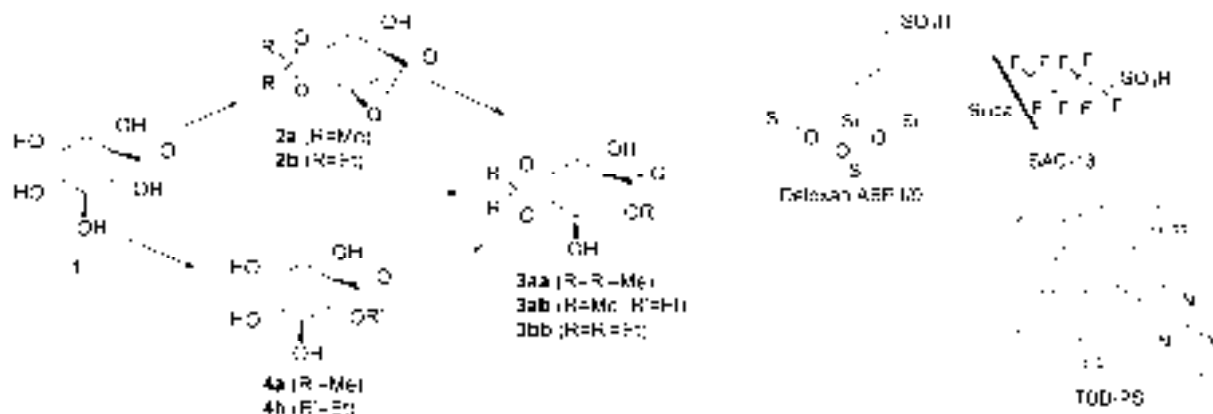


Figura 1. Posibles rutas de obtención de acetal-ésteres (3) a partir de ácido quínico (1) y algunos catalizadores empleados.

### 2. Experimental

Acetalización: una mezcla de ácido quínico (192 mg, 1 mmol), el catalizador ácido (0,01 mmol) y 2,2-dimetoxipropano (430  $\mu$ L, 364 mg, 3,5 mmol) en acetona (4 mL) se agita a reflujo durante el tiempo requerido. Tras enfriar a temperatura ambiente, se filtra el catalizador y se evapora el disolvente. El rendimiento se determina por  $^1\text{H}$  NMR usando mesitileno como estándar interno.

Alcoholisis: una mezcla del acetal-lactona (2, 1 mmol) y el catalizador básico (0,1 mmol) en el alcohol correspondiente (4 mL) se agita a la temperatura y durante el tiempo requeridos. Tras filtración del catalizador y evaporación del disolvente, el rendimiento se determina por  $^1\text{H}$  NMR usando mesitileno como estándar interno.

Esterificación: una mezcla de ácido quínico (192 mg, 1 mmol) y el catalizador ácido (0,01 mmol) en el alcohol correspondiente (4 mL) se agita a reflujo durante el tiempo requerido. Tras filtración del catalizador y evaporación del disolvente, el rendimiento se determina por  $^1\text{H}$  NMR usando mesitileno como estándar interno.

Esterificación y acetalización secuenciales con dos catalizadores ácidos: una mezcla de ácido quínico (192 mg, 1 mmol) y el catalizador ácido (0,01 mmol) en etanol (4 mL) se agita a reflujo durante el tiempo requerido. Tras filtración del catalizador y evaporación del disolvente, se añade acetona (4 mL), 2,2-dimetoxipropano (430  $\mu$ L, 364 mg, 3,5 mmol) y el segundo catalizador (0,01 mmol) y la mezcla se calienta a reflujo durante el tiempo requerido. Tras filtración del segundo catalizador y evaporación del disolvente, el rendimiento se determina por  $^1\text{H}$  NMR usando mesitileno como estándar interno.

Obtención de **3bb** en escala de gramo: una mezcla de ácido quínico (10 mmol, 1,92 g) y Deloxan (125 mg, 0,1 mmol) en 3-pentanona (40 mL) se calienta a reflujo durante 24 h. Tras enfriar a temperatura ambiente, filtrar el catalizador y evaporar la cetona, se añade etanol (40 mL), se enfría la mezcla a 0°C, se añade TBS-PS (330 mg, 1 mmol) y se agita a esa temperatura durante 7 días. Tras filtrar el catalizador, el rendimiento en el crudo, determinado por  $^1\text{H}$  NMR es del 73%. El producto **3bb** se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice, obteniendo 1.89 g (66%).

### 3. Resultados y discusión

La transacetalización de ácido quínico con acetona y dimetoxipropano es eficiente (90% rdto de **2a** en 3 h) con los tres sólidos sulfónicos ensayados (Deloxan, SAC-13 y carbón hidrotermal sulfonado, SHTC). La acetalización con 3-pentanona requiere mayor temperatura y tiempo de reacción para obtener **2b**. La alcoholisis con metanol o etanol puede llevarse a cabo con catalizadores básicos soportados (TBD-poliestireno) a 0°C y tiempos largos de reacción (24-48 h). La combinación de las dos reacciones no pudo hacerse en "one-pot" debido a la presencia simultánea de la cetona y un catalizador básico, que produce la condensación aldólica y un nuevo subproducto de la reacción, que reduce el rendimiento del producto final. Por ello, el proceso secuencial requiere la separación del catalizador ácido, para su reutilización, y la evaporación de la cetona para prevenir esas reacciones laterales indeseadas.

En la otra alternativa, la esterificación puede llevarse a cabo de manera eficaz (>85% rendimiento de **4**) con metanol o etanol y cualquiera de los tres catalizadores ácidos, pero requiere tiempos largos de reacción. El proceso secuencial de esterificación y acetalización puede llevarse a cabo con el mismo catalizador ácido o utilizar uno diferente para cada uno de los pasos. Este sistema es eficaz cuando se trata de la transacetalización con acetona/dimetoxipropano, ya que se consigue hasta un 83% de rendimiento. Sin embargo, el sistema no es eficaz para la acetalización con 3-pentanona, ya que requiere una mayor temperatura, que favorece la lactonización pese a utilizar un éster en lugar de un ácido.

### 4. Conclusiones

El éster etílico del acetal de 3-pentanona (**3bb**) se ha preparado en escala de gramo con rendimiento aislado del 66% en un procedimiento secuencial: acetalización catalizada por ácidos sulfónicos y alcoholisis del acetal-lactona catalizada por bases. La ruta de esterificación seguida de acetalización, ambas catalizadas por ácidos, es eficaz para el derivado de isopropilideno (**3ab**) pero no para la acetalización con 3-pentanona debido a la competencia de la lactonización en las condiciones de reacción.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CTQ2014-52367-R) y del Gobierno de Aragón (E37\_17R grupo cofinanciado con fondos FEDER).

### Referencias

1. C. Vaxelaire, P. Winter, M. Christmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 3605–3607.
2. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. J. Sabater, *ACS Catal.* 4 (2014) 870-891.
3. J. M. Fraile, R. Mallada, J. A. Mayoral, M. Menéndez, L. Roldán, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 3296-3299.
4. J. Magano, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4398-4438.
5. M. Karpf, R. Trussardi, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 2044-2051.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.106

---

## Carbones hidrotermales sulfonados como catalizadores en reacciones orgánicas

Elísabet Pires<sup>1,2 \*</sup>, Enrique Garcia-Bordejé<sup>3</sup>, José M<sup>a</sup> Fraile<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, E-50009 Zaragoza, España.

<sup>2</sup>Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH) Facultad de Ciencias, C.S.I.C. - Universidad de Zaragoza, E-50009 Zaragoza, España.

<sup>3</sup> Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, E-50018 Zaragoza, España.

*Autora principal:* [epires@unizar.es](mailto:epires@unizar.es)

### Introducción

Los ácidos sólidos están entre los catalizadores heterogéneos más útiles tanto para en la industria química pesada[1] como en la industria de química fina[2]. El desarrollo de catalizadores heterogéneos ácidos a partir de fuentes renovables representa un paso más en la sostenibilidad de dichos procesos de síntesis. En los últimos años los carbones sulfonados apuntan como una alternativa a catalizadores heterogéneos tradicionales como resinas ácidas, zeolitas o arcillas.[3] Resulta especialmente interesante su uso en reacciones relacionadas con procesos de biorefinería, lo que puede suponer una mejora en la sostenibilidad de los mismos. En esta comunicación se realiza un repaso a la preparación y caracterización de carbones hidrotermales sulfonados a partir de glucosa y celulosa, así como su uso en distintas reacciones de transformación de moléculas de origen renovable en productos de mayor valor añadido.

### Experimental

La preparación y caracterización de los carbones hidrotermales sulfonados a partir de glucosa y celulosa han sido previamente descritas.[4,5] Las condiciones experimentales de las distintas reacciones ensayadas se recogen en trabajos publicados previamente.[6–9]

### Resultados y Discusión

Los carbones hidrotermales pueden obtenerse a partir de fuentes renovables como glucosa o celulosa por tratamientos en condiciones suaves, dando lugar a materiales formados fundamentalmente por microesferas que poseen una alta densidad de grupos funcionales oxigenados. La posterior sulfonación con ácido sulfúrico concentrado da lugar a sólidos con sitios ácidos de tipo sulfónico y carboxílico que confiere a la superficie un carácter altamente hidrófilo.

Los carbones sulfonados así preparados muestran en todos los casos bajas superficies específicas y la presencia de ultramicroporos. Estudios de adsorción de óxido de trietilfosfina en distintos disolventes han demostrado que la accesibilidad a los sitios ácidos depende del disolvente de la reacción. [4]

El recubrimiento de microfibras de grafico (GF) con carbones hidrotermales y su posterior sulfonación (SHTC@GF) ha dado lugar a materiales estables que abren la posibilidad del uso de los carbones sulfonados en sistemas en continuo [10].

Los carbones hidrotermales sulfonados preparados han sido utilizados como ácidos de Brønsted en distintos procesos catalíticos. (Figura 1). Así, han sido probados en la reacción de esterificación de ácido palmítico con metanol y de glicerol con diversos ácidos carboxílicos. Estos sólidos han presentando una actividad mayor que algunas de las resinas sulfónicas tradicionalmente utilizadas. [6,7]

Los carbones sulfonados preparados han mostrado también su actividad en la síntesis de cetales derivados de glicerol. En concreto se ha ensayado la síntesis de solketal a temperatura ambiente con buenos resultados y se ha implementado un sistema en continuo usando los carbones hidrotermales depositados sobre microfibras gráficas.

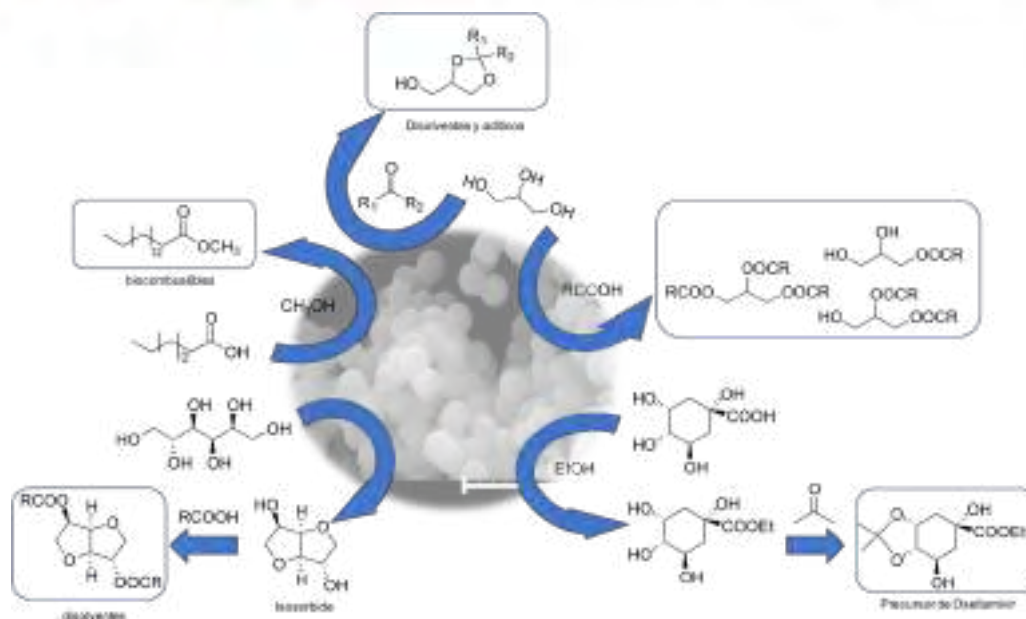


Figura 1 Aplicaciones catalíticas de los carbones hidrotermales sulfonados.

La versatilidad de estos sólidos como catalizadores ácidos ha sido demostrada finalmente mediante su empleo como catalizadores en dos procesos tándem. Por un lado la reacción de deshidratación de sorbitol para la síntesis de isosorbide y su posterior esterificación, para la obtención de ésteres de isosorbide [9]. y el segundo la obtención de un precursor del fármaco antigripal Oseltamivir en un proceso de esterificación-acetalización partiendo de ácido quínico [8].

### Conclusiones

Los carbones hidrotermales sulfonados han mostrado su versatilidad al actuar como catalizadores ácidos de Brønsted en distintas reacciones orgánicas de interés. Actualmente se están desarrollando estudios sobre los mecanismos de desactivación de los mismos que permitan diseñar carbones con prestaciones mejoradas.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (proyectos CTQ2014-52367-R y ENE2016-79282-C5-1-R ) y del Gobierno de Aragón (E37\_17R grupo cofinanciado con fondos FEDER).

### Referencias

- [1] A. Corma, Chem. Rev. 95 (1995) 559–614.
- [2] *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Ed R.A. Sheldon, H. van Beckum, John Wiley & Sons, Ltd, 2001, 636 pp. ISBN 3-527-29951-3
- [3] Jun Ye, Shimin Kang, Jie Chang, International Review of Chemical Engineering 5 (2012) 133–144.
- [4] J.M. Fraile, E. García-Bordejé, E. Pires, L. Roldán, Carbon 77 (2014) 1157–1167.
- [5] E. García-Bordejé, E. Pires, J.M. Fraile, Carbon 123 (2017) 421–432.
- [6] J.M. Fraile, García Bordejé, E., E. Pires, L. Roldan, Journal of Catalysis accepted (2015).
- [7] C. de la Calle, J.M. Fraile, E. Garcia-Bordeje, E. Pires, L. Roldan, Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 2897–2903.
- [8] J.M. Fraile, C.J. Saavedra, Catalysts 7 (2017) 393.
- [9] J.M. Fraile, C.J. Saavedra, ChemistrySelect 2 (2017) 1013–1018.
- [10] L. Roldan, I. Santos, S. Armenise, J. M. Fraile, E. Garcia-Bordeje, Carbon 50 (2012) 1363–1372.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.107

## Biosíntesis de Prunina y Naringenina mediante una enzima soportada sobre Óxido de grafeno

1<sup>er</sup> Jose Miguel Carceller<sup>1</sup>, 2<sup>o</sup> Sara Iborra<sup>1</sup>, 3<sup>er</sup> Avelino Corma<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Universitat Politècnica de Valencia, Institute of Chemical Technology (ITQ), Valencia, España.

\**acorma@itq.upv.es*

### 1. Introducción

Los flavonoides son compuestos fenólicos presentes en la naturaleza con importantes efectos para la salud, son capaces de proteger al organismo del daño oxidativo, debido a que su estructura química les permite la quelación con el hierro y otros metales.<sup>1</sup> La Naringinasa es un complejo enzimático que contiene dos actividades una  $\alpha$ -L-ramnosidasa (EC 3.2.1.40) y otra  $\beta$ -D-glucosidasa (EC 3.2.1.21). Esta enzima tiene importantes aplicaciones en la industria alimentaria y farmacéutica debido a la habilidad de la misma de hidrolizar distintos glucosidos flavonoides como la naringina, hesperidina y rutina. La naringinasa cataliza la hidrólisis de la naringina, hacia ramnosa, glucosa, prunina y naringenina en dos pasos. (Figura 1) Estos flavonoides son de gran interés debido a su amplio rango de actividades biológicas como antiinflamatorios, antivíricos, anticancerígenos y neuroprotectores.<sup>2</sup> La preparación de estos compuestos mediante síntesis convencionales conduce a bajos rendimientos al producto deseado. Por ello el objetivo de este trabajo es la obtención de los altamente valiosos flavonoides prunina y naringenina mediante la hidrólisis de naringina, un producto fácilmente obtenido de los residuos de cítricos, utilizando la enzima naringinasa soportada sobre óxido de grafeno.

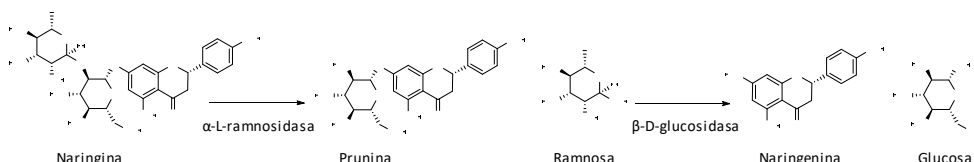


Figura 1. Hidrólisis de la Naringina.

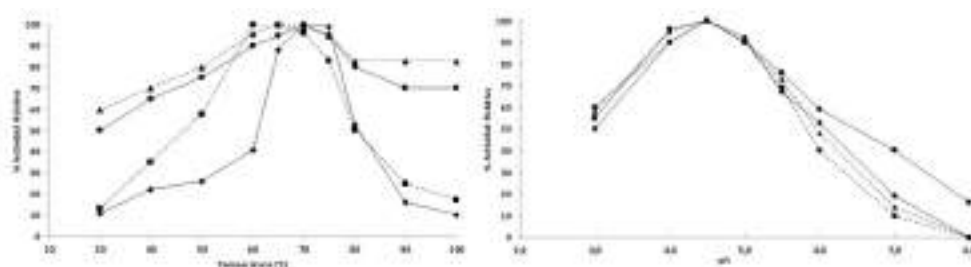
La Naringinasa ha sido purificada exitosamente en un solo paso para aumentar la selectividad hacia la Prunina. Ambas enzimas (pura y cruda) fueron inmovilizadas sobre Óxido de grafeno (GO) y la actividad fue estudiada frente variaciones de pH y temperatura. Por último, se estudió la reusabilidad de los biocatalizadores obtenidos, para la hidrólisis de la naringina.

### 2. Experimental

La naringinasa se ha purificado usando una resina de intercambio iónico, las proteínas ligadas a esta se eluyeron con un gradiente de NaCl y se analizaron utilizando SDS-PAGE (10%). La inmovilización de la enzima (cruda y pura) sobre GO se realizó en tampón fosfato pH 7 durante 24 h. Las actividades de la naringinasa se determinaron incubando la enzima libre e inmovilizada con el sustrato específico (p-Nitrofenil- $\alpha$ -L-Ramnopiranósido (Rha-pNP) y p-Nitrofenil- $\beta$ -D-glucósido (Glc-pNP) según el caso. La hidrólisis de la naringina se realizó incubando 3 mg de enzima en GO (50 mg) con 8,6 mM de naringina, en 3 mL de tampón citrato 50 mM (pH 4,5) a 50 ° C durante 30 minutos. Después de un ciclo de reacción, la mezcla se centrifugó y se lavó, posteriormente se usó en el siguiente ciclo de reacción. El análisis de los productos se realizó por HPLC (Shimatzu) LC-20ADXR.

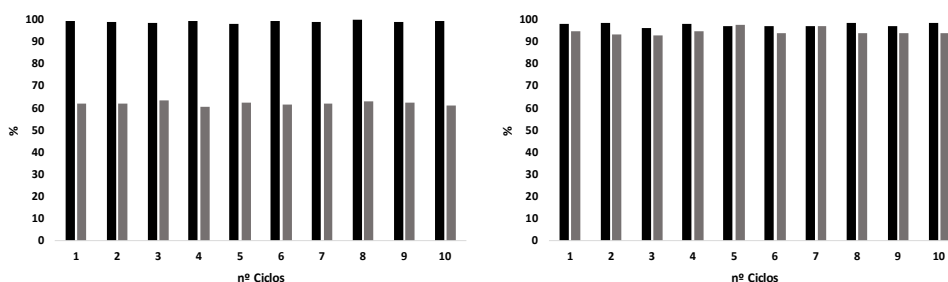
### 3. Resultados y discusión

La Naringinasa fue purificada exitosamente en un solo paso para aumentar la selectividad hacia la Prunina. Las actividades  $\alpha$ -L-ramnosidasa y  $\beta$ -D-glucosidasa de la naringinasa fueron caracterizadas antes y después de la purificación, encontrándose que la actividad  $\alpha$ -L-ramnosidasa fue el doble después de la purificación. En la figura 2 se muestran la actividad ( $\alpha$ -L-ramnosidasa) de las enzimas en forma libre e inmovilizada, a distintos pH y temperaturas de reacción. La actividad frente a la temperatura de las enzimas inmovilizadas fue superior tanto para la cruda y la pura inmovilizadas, a 80 °C se observa que las enzimas inmovilizadas mantienen ~80 % de la actividad mientras las enzimas libres solo un ~50 %. Se determinaron las constantes de Michaelis Menten ( $K_M$ ) de la enzima tanto en forma libre como inmovilizada observándose un claro aumento de la afinidad por el sustrato (Rha-pNP) al inmovilizar la enzima, siendo los valores de la cruda libre e inmovilizada de 1,87 y 0,80 mientras que para la pura fueron de 1,80 y 0,61 (mM).



**Figura 2.** Actividad enzimática frente distintas temperaturas y pHs  
(—●—) GO-Cruda, (—◆—) Libre-Cruda, (---▲---) GO-Pura and (---■---) Libre-Pura

Por otro lado, la actividad enzimática frente al pH fue bastante similar, tanto para las formas libres como inmovilizadas siendo el pH óptimo de 4,5. Por último, se probó la estabilidad de los biocatalizadores obtenidos, tanto para la forma cruda como para la pura inmovilizadas sobre (GO) en la hidrólisis de la naringina. Se observó que ambos biocatalizadores, fueron altamente estables durante 10 ciclos de reacción.



**Figura 3.** Hidrólisis de la naringina usando la Naringinasa Cruda(izquierda) y la Naringinasa Pura(derecha).

### 4. Conclusiones

La Naringinasa de *Penicillium decumbens* ha sido purificada a través de un solo paso, obteniéndose un enzima con alta actividad ( $\alpha$ -L-ramnosidasa). Ambas enzimas cruda y pura han sido inmovilizadas covalentemente sobre óxido de grafeno (GO), y han mostrado mayor estabilidad térmica que las formas libres, así como una gran estabilidad operacional en la hidrólisis de la naringina.

### Referencias

1. S. Martínez-Flórez, J. González-Gallego, J. M. Culebras, M.ª J. Tuñón, Nutr. Hosp. XVII (6) (2002) 271-278.
2. M. Roitner, T. Schalkhammer, F. Pittner, Appl. Biochem. Biotechnol. (9) (1984) 483-488.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.108

---

## Preparación de surfactantes derivados de 5-Hidroximetilfurfural mediante un proceso multietapa utilizando catalizadores heterogéneos

**Karen S. Arias, Andrea García-Ortiz, María J. Climent,\* Avelino Corma, Sara Iborra**

*Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC).*

*Universitat Politècnica de València*

*Avda dels Tarongers s/n, 46022, Valencia (Spain)*

*Fax: (+34) 963877809*

*E-mail: [mjcliol@qim.upv.es](mailto:mjcliol@qim.upv.es) [acorma@itq.upv.es](mailto:acorma@itq.upv.es)*

### 1. Introducción

En las últimas décadas el elevado consumo de petróleo y el cambio climático asociado a su uso, ha impulsado a los investigadores a buscar nuevas fuentes de combustibles y de productos químicos. La transformación de moléculas plataforma procedentes de la biomasa, altamente funcionalizadas constituyen una fuente alternativa de productos químicos. El 5-hidroximetilfurfural (HMF) es una molécula plataforma multifuncional que puede ser convertida en una gran variedad de productos químicos como por ejemplo los surfactantes.<sup>1,2,3</sup> Los surfactantes son compuestos ampliamente utilizados en nuestra sociedad por sus propiedades (dispersantes, humectantes, emulgentes, etc.) por lo que tienen gran aplicación en la industria farmacéutica, de pesticidas y petroquímica. El objetivo de este estudio es desarrollar procesos sostenibles para la obtención de surfactantes (aniónicos y no iónicos) a partir de HMF, alcoholes grasos y glicerina utilizando catalizadores heterogéneos. Así, se obtendrán surfactantes que pueden sustituir a los procedentes del petróleo, biodegradables y que además no contribuyan al aumento de la emisión de dióxido de carbono.

### 2. Experimental

#### Proceso multietapa para la obtención de los gliceril acetales de 5-(alquiloximetil)-2-furfural (SNI)

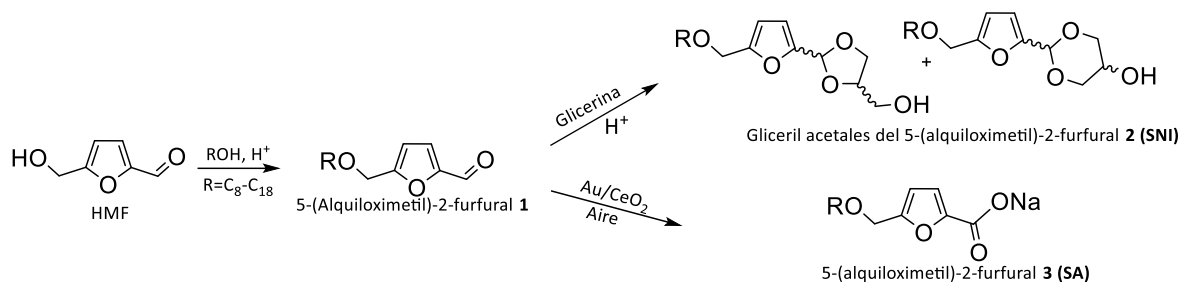
La síntesis del 5-(alquiloximetil)-2-furfural **1** se llevó a cabo en un matraz equipado con un sistema Dean-Stark, que contenía zeolita BetaF(100) previamente activada (0.025 g, 20 % en peso respecto al HMF), se le añadió una mezcla equimolar (1:1 mmol) de HMF y alcohol graso. La suspensión se mantuvo bajo agitación magnética a la temperatura de 100 °C. Al finalizar la reacción de eterificación (rendimientos a **1** >95 %) para la obtención de los gliceril acetales de 5-(alquiloximetil)-2-furfural **2** se disminuyó la temperatura a 82 °C y se le añadió 0.077g de glicerina (relación molar éter/glicerina 1:2), disuelta en acetonitrilo (4 g) y la segunda porción de catalizador fresco (0.025 g). Al finalizar esta etapa de acetalización las muestras se centrifugaron, filtraron y analizaron (CG, CG-MS).

#### Proceso para la obtención del 5-(alquiloximetil)-2-furoato sódico (SA)

Después de la obtención del éter **1**, en un segundo paso, el éter (0.5 mmol) se oxidó a carboxilato **3** usando 2%Au/CeO<sub>2</sub> como catalizador, 10 bar de aire como oxidante y agua (7.5 mL y 0.5 mmol de NaOH) a 65 °C. Al finalizar la reacción, el catalizador se filtró y después de tratamiento ácido la fase orgánica se analizó. El curso de todas las reacciones se siguió tomando muestras periódicamente que se analizaron por CG, GC-MS.

### 3. Resultados y discusión

Se han preparado surfactantes aniónicos (SA) y no iónicos (SNI) a partir de HMF mediante un proceso multietapa que implica una primera etapa de eterificación con alcoholes grasos (en ambos casos) seguido de una reacción de oxidación del grupo formil (SA) o un proceso de acetalización con glicerina (SNI) utilizando catalizadores ácidos y metálicos heterogéneos (Esquema 1).



**Esquema 1.** Síntesis de surfactantes aniónicos y no iónicos a partir de HMF.

La reacción de eterificación del HMF con un alcohol graso en presencia de ácidos no es una reacción sencilla puesto que además, de la obtención del éter **1** deseado se obtienen productos procedentes de reacciones de acetalización y autoeterificación. Por ello, la influencia de la acidez, tipología y las propiedades de adsorción (relación Si/Al) del catalizador sobre la actividad catalítica deben ser estudiadas para cada reacción. La optimización de la etapa de eterificación mostró que la zeolita Beta era un catalizador muy activo y selectivo para la obtención del éter **1**. Por ello, se seleccionó este catalizador para llevar a cabo la primera etapa de los procesos multietapa estudiados.

Proceso multietapa para la preparación de los gliceril acetales **2** (SNI): La etapa de eterificación del HMF con el alcohol graso se ha acoplado con una etapa de acetalización del alcoximetilfurfural obtenido con glicerina en presencia de la zeolita Beta como único catalizador ácido. El estudio de la influencia de la relación Si/Al de la zeolita Beta sobre la reacción de eterificación mostró que la zeolita Beta sintetizada en medio fluoruro (BetaF) con una relación molar Si/Al=100 es la más activa y selectiva por lo que el proceso multietapa se llevó a cabo con dicho catalizador. El proceso en cascada se extendió a otros alcoholes grasos (C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>) obteniéndose rendimientos entre 62-87% con excelentes selectividades. La determinación del valor HLB (Hydrophilic Liphophilic Balance) de los gliceril acetales, entre 4.9 y 6.6, indica su capacidad de formar emulsiones W/O, similares al Span-40 (monopalmitato de sorbitan) ampliamente utilizado en preparados farmacéuticos.

Proceso multietapa para la preparación de **3** (SA): Se ha obtenido una nueva clase de surfactantes aniónicos con estructura 5-alcoximetilfuroato a partir de 5-hidroximetilfurfural mediante eterificación con alcoholes grasos (C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>), utilizando zeolitas Beta como catalizadores ácidos y posterior oxidación del grupo aldehído con Au-CeO<sub>2</sub>, obteniéndose así derivados de ácidos 5-alcoximetilfuroicos con altos rendimientos y selectividades (>92%). Este tipo de compuestos poseen unas propiedades surfactantes similares a los alquilbencenosulfonatos derivados del petróleo.

#### 4. Conclusiones

Se han diseñado dos procesos multietapa para la obtención de surfactantes biodegradables que implica una etapa de eterificación del HMF con alcoholes grasos seguida de la oxidación del grupo carbonilo (obtención de surfactantes aniónicos) o bien la acetalización con la glicerina (obtención de surfactantes neutros) utilizando una zeolita Beta como catalizador ácido y nanopartículas Au para la etapa de oxidación. Se han obtenido moléculas con capacidad surfactante equivalente a la de los surfactantes comerciales con estructura similar, totalmente biodegradables y a partir de fuentes renovables.

#### Referencias

1. Kucherov, F. A., Romashov, L. V., Galkin, K. I. & Ananikov, V. P. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 8064–8092 (2018).
2. Kraus, G. A. & Lee, J. J. *J. Surfactants Deterg.* **16**, 317–320 (2013).
3. Van Es, D. S., Marinkovic, S., Oduber, X. & Estrine, B. J. *Surfactants Deterg.* **16**, 147–154 (2012).

#### Agradecimientos

Se agradece al Proyecto CTQ-2015-67592-P del MICINN español y al Programa Severo Ochoa (SEV-2016-0683) por la financiación de este trabajo. AGO agradece al Programa Severo Ochoa de "La Caixa" la beca predoctoral.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.109

---

## Síntesis selectiva de furfural aminorado N-sustituido mediante aminación reductiva de aldehídos furánicos.

**Andrea García-Ortiz, Juan D. Vidal, María J. Climent, Patricia Concepción, Avelino Corma\*, Sara Iborra\***

*Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC).*

*Universitat Politècnica de València*

*Avda dels Tarongers s/n, 46022, Valencia (Spain)*

*Fax: (+34) 963877809*

*E-mail: [siborra@itq.upv.es](mailto:siborra@itq.upv.es) [acorma@itq.upv.es](mailto:acorma@itq.upv.es)*

### 1. Introducción

Las investigaciones basadas en el empleo de biomasa para obtener biocombustibles y productos químicos han aumentado considerablemente en los últimos tiempos, debido a, su naturaleza renovable, abundancia, así como a la disminución de los gases de efecto invernadero. La biomasa, puede procesarse para dar lugar a las moléculas plataforma<sup>1</sup>, intermediarios que pueden emplearse como compuestos de partida en la obtención de biofuentes y productos químicos de alto valor añadido.

Las 5-(hidroximetil)-2-furfuralaminas N-sustituidas son una clase importante de compuestos debido a sus actividades farmacológicas. La síntesis convencional de estos compuestos se realiza a través de una reacción de tipo Mannich donde se requieren condiciones de reacción severas, lo que conduce a bajas selectividades. Una nueva ruta sostenible para acceder a este tipo de aminorados es a través de la aminación reductiva del 5-hidroximetilfurfural (HMF), método efectivo para la formación de enlaces C-N. Recientemente, se han empleado catalizadores metálicos homogéneos y heterogéneos para la aminación reductiva de compuestos carbonílicos.<sup>2-7</sup> Sin embargo, los estudios sobre la aminación reductiva de HMF con aminorados primarios son realmente escasos. La falta de un proceso eficiente y sostenible para producir furfuralaminas N-sustituidas nos llevó a estudiar el desarrollo de un sistema catalítico heterogéneo activo, selectivo y robusto basado en nanopartículas metálicas soportadas para llevar a cabo dicha reacción, utilizando hidrógeno como agente reductor.

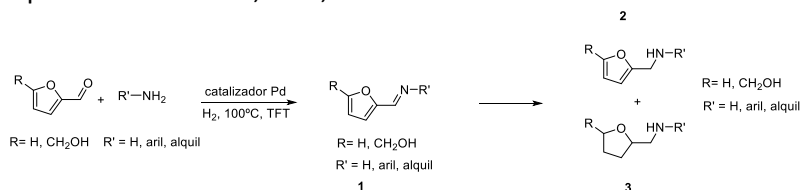
### 2. Experimental

Los experimentos se realizaron bajo atmósfera de H<sub>2</sub> en un reactor de vidrio reforzado de 2 ml. A una disolución de HMF (1 mmol), amina (1 mmol) y dodecano como patrón interno (0.2 mmol) en 1 ml de trifluorotolueno (TFT) se le añadió el catalizador de Pd (relación molar HMF/Pd= 212). El reactor se purgó con N<sub>2</sub>. Luego, la mezcla se calentó a 100°C, y se presurizó con H<sub>2</sub> (3 bar). Durante el experimento, la presión se mantuvo constante y se tomaron alícuotas a diferentes tiempos. Los productos se analizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent GC-7980) equipado con una columna capilar (HP-5) y un detector FID. La identificación se realizó utilizando un espectrómetro GC-MS. La aminación reductiva de HMF con NH<sub>3</sub> se realizó en un reactor de acero inoxidable de alta presión. Se introdujeron HMF (0,5 mmol), 5 ml de una disolución de NH<sub>3</sub> en metanol (2,0 M, Aldrich) (10 mmol NH<sub>3</sub>) y 1%Pd/C (25 mg), se purgó con N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> y finalmente, presurizó a 14 bar de H<sub>2</sub> y calentó a 110 °C.

### 3. Resultados y discusión

La optimización del proceso se llevó a cabo estudiando la aminación reductiva de HMF con anilina (Esquema 1). Para ello se prepararon y caracterizaron diferentes catalizadores basados en Pd soportado sobre carbón activo y sobre alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se observó que los catalizadores de Pd/C eran totalmente selectivos a la amina secundaria correspondiente, mientras que el Pd soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró una selectividad más baja como consecuencia de la hidrogenación competitiva del anillo de furano. Este comportamiento se atribuyó a la presencia de caras (111) en los cristales de Pd en el caso del Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (puesto en evidencia mediante estudios de IR de CO adsorbido), que proporciona una interacción adecuada del anillo de furano haciéndolo,

más susceptible a la hidrogenación. Sin embargo, en el caso de las muestras de Pd/C, solo se detectaron centros de Pd insaturados debido a la deposición de especies carbonosas en las terrazas. El estudio de la influencia del tamaño del cristal de Pd de las muestras de Pd/C sobre la actividad catalítica mostró que la actividad intrínseca de los sitios insaturados de Pd fue similar independientemente del tamaño del cristal, lo que indica que las diferencias en la actividad se deben a la diferente cantidad de centros itios activos accesibles en cada muestra. El catalizador óptimo de Pd/C, con un contenido en Pd del 1% en peso y un tamaño de cristal de aproximadamente 2,7 nm, resultó el catalizador más activo.



**Esquema 1.** Aminación reductiva directa de HMF y furfural con aminas.

Una vez optimizado el proceso se procedió al estudio de la reusabilidad del catalizador. Tras cada uso, se filtró y lavó con etanol, a continuación, se volvió a probar en reacción pudiendo llevarse a cabo 3 ciclos consecutivos sin pérdida de actividad. Tampoco se observó lixiviado del catalizador.

Por último, se evaluó la aplicabilidad del proceso estudiando la aminación reductiva de HMF con diferentes aminas tanto alifáticas como aromáticas, así como amoníaco, bajo condiciones óptimas (Tabla 1).

Amine primaria	tiempo	Conv 1 (%)	rto 2 (%)	selec. 2
Anilina	1	100	100	100
2-Metilnilina	3	76	76	100
4-Metilnilina	1	98	98	100
4-Metoxianilina	1	99	99	100
4-Cloroanilina	3	89	89	100
4-Cianoanilina	3	96	96	100
4-Acetil anilina	3	86	86	100
2-Feniletilamina	1	99	99	100
Octilamine	1	100	100	100
Amoniaco <sup>b</sup>	2	100	94	94 <sup>c</sup>

**Tabla 1.** Alcance de la reacción de aminación reductiva de HMF.

#### 4. Conclusiones

Se ha llevado a cabo la síntesis de 5-(hidroximetil)-2-furfuril aminas n-sustituidas mediante aminación reductiva de HMF con aminas, para ello, se han empleado nanopartículas de Pd soportadas en carbón activo y sobre alúmina. El catalizador Pd/C resultó más selectivo que Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como consecuencia de la deposición de especies carbonadas sobre las caras del cristal de Pd durante el proceso de reducción del catalizador. El catalizador óptimo de Pd/C, con un 1% en peso de Pd y un tamaño de cristal de aproximadamente 2,7 nm, resultó ser el catalizador óptimo que se empleó con éxito en la aminación reductiva de HMF con diferentes aminas y con amoníaco, obteniéndose las diferentes 5-(hidroximetil)-2-furfurilaminas N-sustituidas con excelentes rendimientos y selectividades.

#### Referencias

1. Bozell, J.J. and G.R. Petersen, *Green Chemistry*, 2010. **12**(4): p. 539-554.
2. Stemmler, T., et al. *ChemSusChem*, 2014. **7**(11): p. 3012-3016.
3. Pisiewicz, S., et al.. *ChemCatChem*, 2015. **7**(1): p. 62-64.
4. Nasrollahzadeh, M., *New Journal of Chemistry*, 2014. **38**(11): p. 5544-5550.
5. Vidal, J.D., et al., *ACS Catalysis*, 2015. **5**(10): p. 5812-5821.
6. Xu, Z., et al., *RSC Advances*, 2014. **4**(103): p. 59083-59087.
7. Touchy, A.S., et al., *ACS Catalysis*, 2014. **4**(9): p. 3045-3050.

#### Agradecimientos

Se agradece al Proyecto CTQ-2015-67592-P del MICINN español y al Programa Severo Ochoa (SEV-2016-0683) por la financiación de este trabajo. AGO agradece al Programa Severo Ochoa de "La Caixa" la beca predoctoral.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.110

## Óxidos mixtos mesoporosos de Mg,Al como catalizadores en la reacción de reducción de furfural

**D. Cosano\***, J. Hidalgo-Carrillo, M.D. Esquivel, F.J. Romero-Salguero, C. Jimenez-Sanchidrián, J.R. Ruíz

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUNAN, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España

\*q92cohid@uco.es

### 1. Introducción

Desde que en el año 1992 investigadores de la Mobil describieron por primera vez la síntesis de materiales mesoporosos con estructuras similares a las zeolitas, no ha dejado de crecer el interés en el desarrollo de nuevos materiales inorgánicos mesotexturados empleando en sus síntesis diferentes agentes surfactantes o copolímeros de bloque, que actúan como agentes directores de la estructura. Aunque hay pocos ejemplos descritos en la literatura, todos ellos de los últimos años, las hidrotalcitas también han sido sintetizadas en presencia de estos agentes directores de la estructura.

Cuando la composición de la hidrotalcita es a base de magnesio y aluminio, la calcinación a 450 °C conduce a la formación de un óxido de composición  $Mg(Al)O_x$  de naturaleza básica, con importantes aplicaciones en reacciones catalizadas heterogéneamente [12]. Entre estas reacciones, la reducción de compuestos carbonílicos empleando un dador de hidrógeno de naturaleza alcohólica, reacción conocida como de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) ha sido ampliamente realizada empleando este tipo de catalizadores [1].

Esta reacción es un proceso de transferencia catalítica de hidrógeno desde un alcohol secundario hasta un compuesto carbonílico [2], en condiciones de reacción muy suaves y que no afecta a otros grupos susceptibles de ser reducidos presentes en la molécula. En este trabajo describimos la síntesis de óxidos mixtos de magnesio-aluminio, con un ordenamiento mesoporoso, obtenidos por calcinación de hidrotalcitas de magnesio-aluminio sintetizadas en presencia de un agente director de estructura como es el Pluronic-P123. A su vez, empleamos un método novedoso de envejecimiento por irradiación con microondas, acortando sensiblemente el tiempo de síntesis.

### 2. Experimental

Se han sintetizado dos hidrotalcitas empleando dos métodos de síntesis diferentes, empleando en ambos casos un agente director de estructura como es el Pluronic P123. La diferencia entre ambos métodos ha sido la técnica de envejecimiento. Por un lado, se ha empleado el método térmico convencional de tratamiento prolongado a 80 °C (24 h) y por otro, un método más novedoso basado en un tratamiento con microondas. Este tratamiento con microondas supone un ahorro considerable de tiempo, ya que su duración es disminuida a 1 h.

De esta forma, para ambos sólidos se ha seguido un método de coprecipitación convencional, ampliamente descrito en la bibliografía y utilizado por nuestro grupo de investigación para la síntesis de diferentes hidrotalcitas [19,20]. Se añadió lentamente una disolución de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0.2 mol) y  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (0.1 mol) en una disolución de 500 ml de agua desionizada conteniendo Pluronic 123 (2 % peso) a 60 °C con agitación vigorosa. Durante la precipitación, el pH se mantuvo constante

mediante la adición controlada de NaOH 1M. La suspensión así obtenida fue envejecida utilizando dos métodos diferentes: (a) a 80 °C durante 24 h, una vez finalizado este proceso el sólido obtenido fue filtrado y lavado con 2 l de agua desionizada, el sólido obtenido fue denominado HT-MgAl (b) en un reactor de microondas a 300 w y 80 °C durante 1 h. Al igual que en el caso anterior, el sólido final fue filtrado y lavado con 2 l de agua desionizada, este sólido se denominó HT-MgAl-MW.

Las dos HTs sintetizadas fueron calcinadas en atmósfera de aire durante 8 h a 450 °C. La nomenclatura empleada para designar estos dos óxidos mixtos fue la misma que la de sus HTs progenitoras, pero añadiendo 450

### 3. Resultados y discusión

La caracterización de las hidrotalcitas y los óxidos mixtos se ha realizado utilizando las técnicas instrumentales nombradas anteriormente. En la tabla 1 se muestran algunos de los parámetros de interés obtenidos para los óxidos mixtos, que posteriormente serán empleados como catalizadores.

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores

Catalizador	Radio Mg/Al	Parámetros de red		$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	Vp (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	Dp (Å) <sup>b</sup>	Centros básicos (μmol CO <sub>2</sub> /g)
		c(Å)	a(Å)				
HT-MgAl-450	2	26.502	3.044	210	0.87	16.6	932
HT-MgAl-MW-450	1.9	26.187	3.041	183	0.41	8.4	775

Se puede observar que los valores para el catalizador obtenido sintetizado por el método convencional son

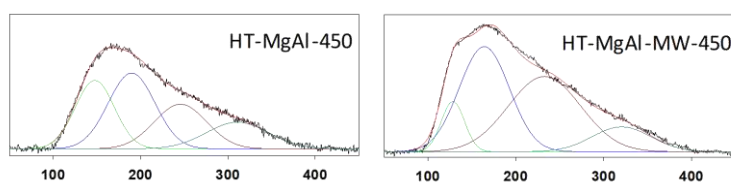


Figura 1. Perfiles de TPD de los catalizadores utilizados

mayores que para el envejecido empleando microondas. A modo de ejemplo, en la figura siguiente se muestran las curvas de desorción de CO<sub>2</sub>, donde puede observarse que ambos catalizadores poseen una población diferente de centros básicos, así como una diferente distribución de los mismos en cuanto a su fortaleza.

Los ensayos de actividad catalítica se han realizado empleando el 2-propanol y furfural. El 2-propanol se oxida a 2-propanona y el furfural se reduce a alcohol furfúrico. En la tabla 2 se dan los valores de conversión y selectividad obtenidos a alcohol furfúrico.

Tabla 2. Resultados catalíticos de la reacción de MPV

Catalizador	Conversión	Selectividad
HT-MgAl-450	85.6	93
HT-MgAl-MW-450	75.5	94

### 4. Conclusiones

El método de síntesis convencional proporciona un catalizador con mayores valores de superficie específica y de basicidad superficial frente al método de síntesis asistido por microondas. Estos resultados se correlacionan con unos mayores valores de conversión en la reacción de reducción MPV de furfural con 2-propanol.

### Agradecimientos

Los autores agradecen las ayudas concedidas por la Fundación Ramón Areces, Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346) y Fondos Feder.

### Referencias

1. J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián. *Curr. Org. Chem.* 11 (2007) 1113-1125.
2. J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, J. M. Hidalgo, J. M. Marinas. *J. Mol. Catal. A* 146 (2006) 190-194

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.111

## Preparación de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> y ZnO para la eliminación de contaminantes en medio acuoso.

A. Amorós-Pérez<sup>1\*</sup>, L. Cano-Casanova<sup>1</sup>, S. González-González<sup>1</sup>, C. Peco-García<sup>1</sup>,  
M.A. Lillo-Ródenas<sup>1</sup>, M.C. Román-Martínez<sup>1</sup>, N. Keller<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dpto. de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales-IUMA, Universidad de Alicante, Alicante, España

<sup>2</sup>Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), University of Strasbourg-CNRS, France

\*Autor principal: ana.amoros@ua.es

### 1. Introducción

La fotocatálisis heterogénea constituye una herramienta para la eliminación de contaminantes en fase líquida mediante fotooxidación o fotodegradación. El dióxido de titanio se encuentra entre los fotocatalizadores más utilizados, pero su efectividad depende mucho de la reacción<sup>1</sup>. Resulta interesante comparar el TiO<sub>2</sub> con otros fotocatalizadores cuya preparación sea sencilla y su coste asequible, lo que permitiría optimizar y mejorar algunas aplicaciones. De acuerdo con esto, el presente trabajo aborda la preparación de TiO<sub>2</sub> y ZnO para reacciones de descontaminación de efluentes acuosos: 1) oxidación de ácido acético (HAc)<sup>2</sup>, frecuente en aguas residuales, para producir biogás y 2) degradación de diurón<sup>1</sup>, herbicida empleado en la agricultura.

### 2. Experimental

La titania se sintetizó por el método sol-gel (9.3 ml de tetraisopropóxido de titanio, 17.5 ml de HAc, 197.5 ml de H<sub>2</sub>O en baño de hielo) y se trató térmicamente en mufla (2 h) a T= 350, 400, 450 ó 500°C (TiO<sub>2</sub> (T)). El ZnO también se preparó por el método sol-gel (1.75 g de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 50 ml de H<sub>2</sub>O, 50 ml de disolución acuosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.84 g), pH=6.8, 24 h de gelificación a T ambiente), seguido de tratamiento a 500 °C en mufla (2 h) (ZnO (500)). En ambos casos se dejaron muestras sin tratar térmicamente, TiO<sub>2</sub> (WT) y ZnO (WT). Los fotocatalizadores se caracterizaron mediante adsorción física de gases (N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a -196 °C y 0 °C, respectivamente) y DRX. Las condiciones de los ensayos de actividad catalítica fueron: a) *Oxidación de ácido acético*: 350 ml de HAc 1 M, 0.35 g de catalizador, T ambiente, 12 h, lámpara de 365 nm Hg (reactor Heraeus tipo UV-RS-2). Análisis de productos (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) mediante espectrometría de masas. b) *Degradación oxidativa de diurón*: 100 ml de disolución de diurón 10 mg/l, 0.1 g de catalizador, cámara solar con lámpara de 300-800 nm y sensor de T estándar negra (*Atlas*, SUNTEST XLS+). La concentración de diurón se determinó mediante espectroscopia UV-vis. Se tuvo en cuenta que la degradación de diurón es una reacción de pseudo-primer orden para obtener la constante aparente del proceso. En cada reacción se realizaron experimentos para determinar la fotólisis y medidas con la titania comercial P25 (Degussa).

### 3. Resultados y discusión

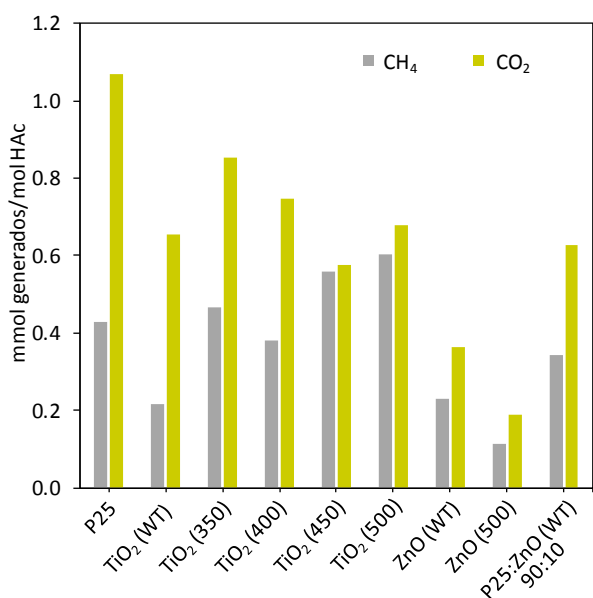
La superficie BET de los catalizadores es (en m<sup>2</sup>/g): TiO<sub>2</sub> (WT)-296, TiO<sub>2</sub> (350)-144, TiO<sub>2</sub> (400)-98, TiO<sub>2</sub> (450)-72, TiO<sub>2</sub> (500)-45, ZnO (WT)-138, ZnO (500)-9. En contraste, P25 presenta 60 m<sup>2</sup>/g.

En la Figura 1 se presentan los resultados de actividad en la reacción de descomposición de HAc, expresados en mmoles producidos de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> por mol inicial de HAc durante 12 h (la cantidad de H<sub>2</sub> producido fue muy pequeña). Se observa que el comportamiento de los catalizadores preparados depende de la temperatura del tratamiento térmico. Cabe destacar que los catalizadores TiO<sub>2</sub> (450) y TiO<sub>2</sub> (500) son los más selectivos hacia la formación de metano y que producen más metano que la titania P25. Los resultados

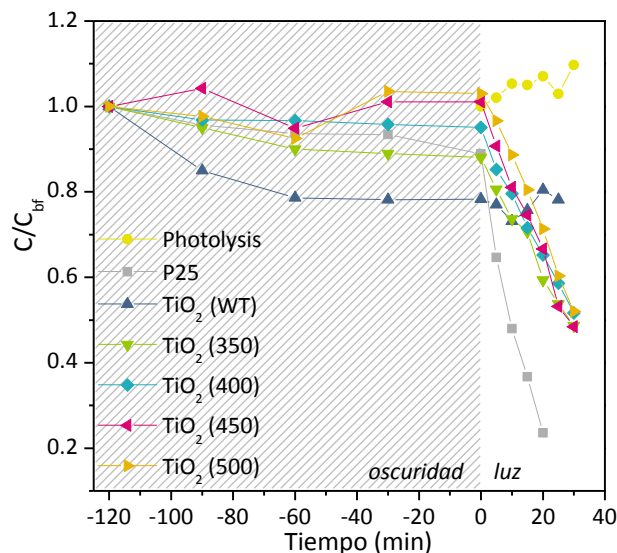
muestran que la superficie específica no parece ser un parámetro determinante de su actividad. La mejora en el comportamiento de los catalizadores  $\text{TiO}_2$  (T) al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, podría justificarse por un aumento de la cristalinidad. Sin embargo, esto no ocurre con el ZnO, ya que el catalizador ZnO (WT), menos activo que  $\text{TiO}_2$  (WT), pierde actividad al tratarlo a 500 °C. La muestra P25:ZnO (WT) 90:10 se ha preparado por mezcla física, observándose que la relación  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  es mayor que con P25 (Figura 1), y mayor que la que cabría esperar en base a sus componentes/proporciones.

Los datos de actividad en la degradación de diurón, Figura 2, muestran que la actividad de P25 es mayor que la de las muestras de  $\text{TiO}_2$ . Entre éstas,  $\text{TiO}_2$  (WT) presenta una importante adsorción de diurón en oscuridad, lo que se debe a su relativamente elevada área superficial.

La comparación entre  $\text{TiO}_2$  y ZnO ha mostrado que, en general, el primero proporciona mejores resultados, en contraste con lo que ocurre en la degradación de otros contaminantes en fase líquida<sup>3</sup>. No obstante, la incorporación de un pequeño porcentaje de ZnO a los fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  parece que podría mejorar su selectividad hacia productos de interés, aspecto que merece ser explorado.



**Figura 1.**  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  producidos en 12 h para los distintos fotocatalizadores.



**Figura 2.** Evolución del diurón a lo largo del tiempo para los fotocatalizadores P25,  $\text{TiO}_2$  (WT) y la serie  $\text{TiO}_2$  (T).

#### 4. Conclusiones

La temperatura de tratamiento térmico post síntesis en el  $\text{TiO}_2$  afecta notablemente a la producción de metano vía fotooxidación de HAC (destaca la actividad de  $\text{TiO}_2$  (500), superior a la de los fotocatalizadores basados en ZnO). La adición de una pequeña cantidad de ZnO a P25 favorece la producción de  $\text{CH}_4$  respecto a  $\text{CO}_2$ , lo que resulta interesante. En la degradación oxidativa de diurón, la titania P25 es más activa que las muestras de  $\text{TiO}_2$  preparadas. La temperatura del tratamiento térmico influye en la capacidad de adsorber diurón, pero todas las muestras  $\text{TiO}_2$  (T) estudiadas tienen un comportamiento fotocatalítico similar.

Los autores agradecen la financiación económica a los proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades) y VIGROB-136 (UA) y al Prof. J.A. Navío su aportación para el inicio de este trabajo con muestras de ZnO.

#### Referencias

1. Application of Titanium Dioxide. Ed. M. Janus, IntechOpen, 2017.
2. A. Amorós-Pérez, L. Cano-Casanova, M.A. Lillo-Rodenas, M.C. Román-Martínez. *Catalysis Today* 287 (2017) 78–84.
3. C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, M. Macías. *Catalysis Today* 284 (2017) 121–128 y *Catalysis Today* 313 (2018) 12–19.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.112

---

## Cobalt Metal-Organic Framework based on two Dinuclear Secondary Building Units for Electrocatalytic Oxygen Evolution.

**Silvia Gutiérrez Tarrío<sup>1</sup>, Jose Luis Olloqui Sariago<sup>2</sup>, Juan José Calvente Pacheco<sup>2</sup>, Miguel Palomino Roca<sup>1</sup>, Guillermo Mínguez Espallargas<sup>3</sup>, Fernando Rey García<sup>1</sup>, Avelino Corma Canós<sup>1</sup> and Pascual Oña Burgos<sup>1\*</sup>.**

<sup>1</sup>*Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Valencia, Spain.*

<sup>2</sup>*Department of Physical Chemistry, University of Sevilla, Sevilla, Spain.*

<sup>3</sup>*Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), University of Valencia, Paterna, Spain.*

\*Autor principal: [pasoabur@upvnet.upv.es](mailto:pasoabur@upvnet.upv.es)

### 1. Introduction

Water splitting is one of the key processes for many applications related with energy storage and conversion.<sup>1</sup> Water oxidation (WO) or oxygen evolution reaction (OER) is still considered the most challenging step in water splitting since it is a more complex transformation than proton reduction.<sup>2</sup> Cobalt-based water oxidation catalysts (WOC), including molecular complexes and inorganic nanoparticles, have focused on great interest due to their prominent activities and abundance of this metal in the earth.

On the other hand, the chemistry of metal-organic frameworks (MOFs) is a matter of high concern. To date, a large part of research has been mainly related to the rational design and synthesis of MOF compounds as well as probing these as bulk materials in separation and purification of gas molecules, catalysis, sensing and electroactive materials in devices. In addition, MOFs are also emerging as potential electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction, hydrogen evolution reaction and WO. However, few examples of electrocatalytic WOC based on MOF (mainly cobalt) have been reported. The main structural feature of MOFs is that their metal ions can display many coordination modes and nuclearity, which drive force the high structural diversity of MOFs reported in barely 25 years. This diversity lead to classify MOFs based on its secondary building units (SBUs). From the plenty of reported MOFs, SBUs based on **M···M** paddlewheel (PW) [M<sub>2</sub>(RCOO)<sub>4</sub>], could be metal core that has exhibited great influence in the final application of the material.

Herein, it is reported the first synthesis of a cobalt MOF with two dinuclear cobalt SBU, one based on PW with two open coordination sites and the other one with a deformed PW where one cobalt has three open coordination sites.

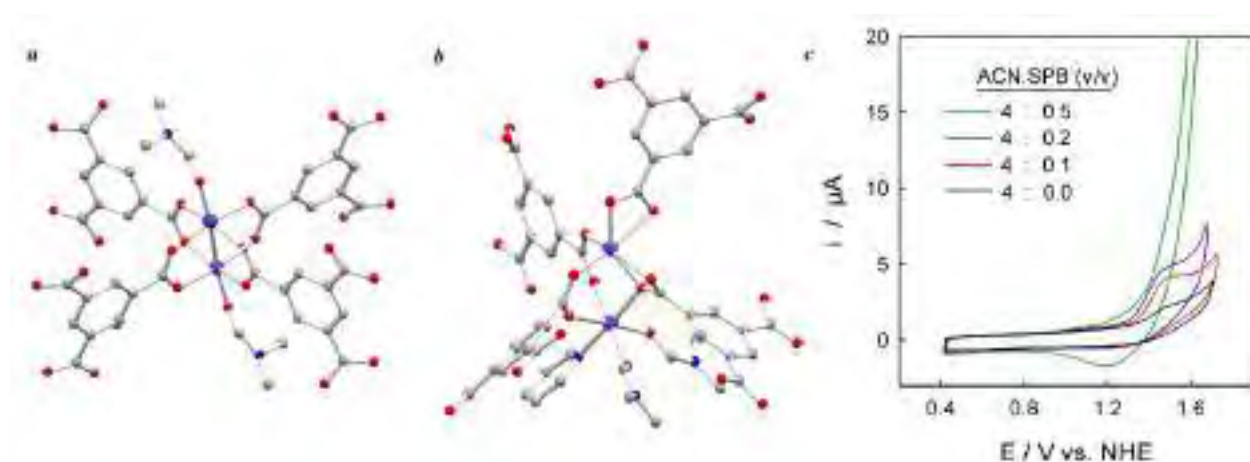
### 2. Experimental section

In this work, it is described the first synthesis of a cobalt MOF employing a well-defined tetranuclear cobalt cluster as the building block. It was synthesized by hydrothermal conditions using H<sub>3</sub>BTC as a linker. **Co-MOF** was synthesized using a stainless steel autoclave, being heated at 135°C for 72 hours under autogeneous pressure and static conditions. Once cooled to room temperature, the solution was filtered and purple crystals were collected. This new material has been fully characterized in order to study its physical and electronic properties. Finally, it has been evaluated in gas storage and as electrocatalyst in the O<sub>2</sub> evolution reaction (OER).

### 3. Results and discussion.

The solvothermal reaction of the tetranuclear building block and benzene tricarboxylic acid (H<sub>3</sub>BTC) in DMF results in the formation of violet plates of **Co-MOF**. Single crystal X-ray diffraction reveals that there are two different dinuclear secondary building units (SBU), denoted **SBU1** and **SBU2** in the structure. The **SBU1**

unit (Figure 1a) is formed by two crystallographically related  $\text{Co}^{2+}$  atoms (via an inversion centre). Each Co centre of this SBU lies in a distorted square-pyramidal environment, and is coordinated by four oxygen atoms from four different  $\text{BTC}^{3-}$  ligands and by one oxygen atom from a DMF molecule, which occupies the apical position, thus forming the well-known paddlewheel SBU characteristic of many MOFs. The **SBU2** unit (Figure 1b) is more atypical. It is formed by two crystallographically independent  $\text{Co}^{2+}$  atoms, each of them with a different connectivity. One Co centre is coordinated by six oxygen atoms from four  $\text{BTC}^{3-}$  ligands. The other Co centre of the **SBU2** unit is coordinated by three O atoms from three shared  $\text{BTC}^{3-}$  ligands and three solvent molecules (one pyridine molecule and two DMF molecules). The presence of three coordinated solvent molecules means that this cobalt centre has three potential open metal coordination sites, which could result in potential interesting catalytic activities or improved  $\text{H}_2$  adsorption.



**Figure 1.** Representation of the two dimeric SBUs found in **Co-MOF**. a) **SBU1**, characteristic paddlewheel unit; b) **SBU2** with an unusual coordination of three solvent molecules to one metal centre. Hydrogen atoms are omitted for clarity. c) Cyclic voltammograms of **Co-MOF** coated with Nafion and deposited on a graphite electrode recorded at  $10 \text{ mVs}^{-1}$  for the indicated acetonitrile:aqueous SPB solution mixture.

The electrochemical behavior of **Co-MOF** was investigated by solid state cyclic voltammetry under non-aqueous conditions, and the oxidation state changes of **Co-MOF** were examined as a function of the applied potential. The presence of two  $\text{Co(III)}$  oxidation states in the binuclear PW at high potentials is interesting in terms of its suitability as electrocatalyst for water oxidation. Thus, the influence of adding variable volumes of aqueous phosphate buffer pH 7 solution on a non aqueous conditions background was examined. It can be observed in figure 1c, how the presence of a small amount of water produces a marked increase of the most anodic wave as it would be expected for an electrocatalytic wave, involving the  $\text{Co(II)Co(III)/Co(III)Co(III)}$  redox conversion, while the wave appearing at more negative potentials remains unchanged. Upon increasing the amount of aqueous solution, an exponential dependence of the anodic current on the applied potential is observed, as expected for a typical electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER).

#### 4. Conclusions

In summary, we have developed the synthesis of a new MOF based on two SBU which is water stable. In this sense, the employing of a well-defined cobalt cluster acts as a template in order to drive force this unusual topology for Co-MOFs. Moreover, one of the cobalt has three open coordination position, which has not precedent in MOF material based on cobalt. Finally, these preliminary results indicate that the developed **Co-MOF** is a promising robust and active catalyst for water electrooxidation in neutral media.

#### References

1. B. Y. Xia, Y. Yan, N. Li, H. B. Wu, X. W. Lou, X. C. Wang, *Nat. Energy*, 1 (2016) 1-8.
2. Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science*, 328 (2010) 342.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.113

## Fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> modificados con B. Aplicación en la oxidación fotocatalítica de propeno

**Laura Cano-Casanova<sup>1\*</sup>, Ana Amorós-Pérez<sup>1</sup>, Alejandro Ansón-Casaos<sup>2</sup>, María Ángeles Lillo-Ródenas<sup>1</sup>, María del Carmen Román-Martínez<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Dpto. de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales-IUMA, Universidad de Alicante, Alicante, España

<sup>2</sup> Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Zaragoza, España

\*[laura.cano@ua.es](mailto:laura.cano@ua.es)

### 1. Introducción

El dióxido de titanio es muy interesante como fotocatalizador en muchas reacciones de descomposición de contaminantes<sup>1</sup>, principalmente debido a su excelente capacidad oxidativa, estabilidad química, bajo precio, inocuidad y biocompatibilidad<sup>2</sup>. Sin embargo, aún sería deseable mejorar su eficiencia fotocatalítica, mediante la disminución de la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco y la ampliación del intervalo de absorción hacia el espectro visible. Una de las opciones potenciales de mejora se centra en la modificación del TiO<sub>2</sub> con boro, que en algunos casos podría dar lugar a una disminución en la energía del límite inferior de la banda de conducción del TiO<sub>2</sub><sup>3</sup>. En el presente trabajo se estudia dicha modificación empleando ácido bórico para introducir B en la composición del TiO<sub>2</sub> preparado mediante el método sol-gel y se investiga el efecto de la cantidad de boro introducido y la temperatura de cristalización. Estos fotocatalizadores se han probado en la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas.

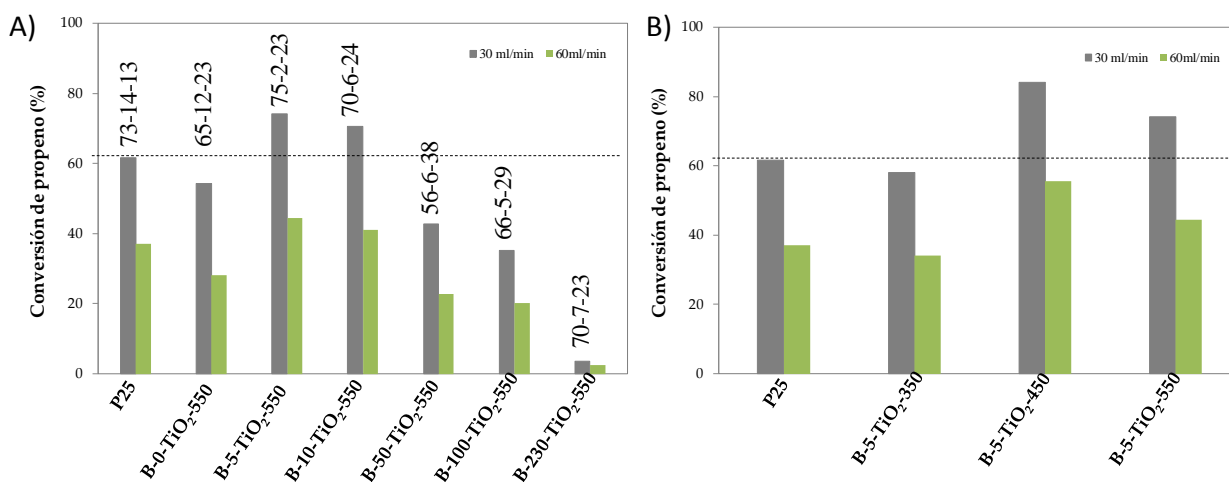
### 2. Experimental

El procedimiento empleado para la preparación del TiO<sub>2</sub> es el siguiente: se mezclan isopropóxido de titanio e isopropanol en una proporción de 1:10 (v/v), y 55 ml de esta solución se vierten lentamente y en agitación sobre 50 ml de una mezcla agua/isopropanol (1:1 v/v)<sup>3</sup>. Se forma un coloide que se agita durante 20 h, luego se filtra a vacío y se seca (90 °C, 24 h). Para preparar los materiales híbridos B-X-TiO<sub>2</sub>, se emplea el mismo procedimiento pero se disuelven X mg de ácido bórico en los 50 ml de agua/isopropanol (1:1 v/v). Los materiales obtenidos se someten a tratamiento térmico en aire en un reactor horizontal a 350, 450 o 550 °C (10 °C/min, 2 h). Al nombre de la muestra se añade un número que corresponde a la temperatura del tratamiento térmico post síntesis, en °C. La TiO<sub>2</sub>-P25 (Degussa) se ha utilizado como material de referencia. Los fotocatalizadores preparados se han caracterizado mediante adsorción de gases, DRX y XPS. Los tests de oxidación fotocatalítica de propeno se han llevado a cabo empleando 0.11 g de fotocatalizador, flujo de propeno (100 ppmv) en aire (30 ó 60 ml/min), temperatura ambiente y lámpara UV (TL8W/05 FAM, Philips) de  $\lambda = 365$  nm<sup>4</sup>. El gas de salida del reactor se ha analizado mediante espectrometría de masas (Balzers, Omnistar GSD 301 O1).

### 3. Resultados y discusión

Las muestras B-X-TiO<sub>2</sub>-T preparadas presentan valores de  $S_{\text{BET}}$  de entre 25-30 m<sup>2</sup>/g, mientras que P25 tiene 55 m<sup>2</sup>/g, y contienen anatasa y rutilo en una proporción que varía dependiendo de la cantidad de B introducida.

En la Figura 1A se presenta la actividad fotocatalítica de la serie B-X-TiO<sub>2</sub>-550, incluyendo la proporción de anatasa-rutilo-TiO<sub>2</sub> amorfo en cada muestra. Se observa que las B-5-TiO<sub>2</sub>-550 y B-10-TiO<sub>2</sub>-550 presentan una elevada conversión de propeno, mayor que la del material de referencia P25. Estos datos indican que una pequeña proporción de boro es beneficiosa, pero el catalizador sufre una pérdida significativa de actividad cuando la cantidad de ácido bórico adicionada es mayor.



**Figura 1. A)** Conversión de propeno de los fotocatalizadores B-X-TiO<sub>2</sub>-550. Los números en la figura corresponden a los porcentajes de Anatasa-Rutilo-TiO<sub>2</sub> amorfo, respectivamente. **B)** Conversión de propeno de los fotocatalizadores B-5-TiO<sub>2</sub>-T.

En la Figura 1B se muestran datos de conversión de propeno en la serie B-5-TiO<sub>2</sub>-T. Estos resultados indican que la mayor conversión de propeno se consigue con el material tratado a 450 °C (B-5-TiO<sub>2</sub>-450), lo que parece indicar que hay un valor óptimo de la temperatura de tratamiento para el cual se consigue la proporción más adecuada de fases cristalinas y un aprovechamiento idóneo del boro en la estructura del catalizador.

#### 4. Conclusiones

Se han preparado fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> modificados con B mediante síntesis sol-gel. Las muestras tienen valores de superficie específica muy similares, entre 25-30 m<sup>2</sup>/g, lo que permite estudiar de forma independiente el efecto de variables como el contenido en boro, el grado de cristalinidad y la distribución de fases. Todos los fotocatalizadores contienen anatasa y rutilo, y la proporción de estas depende de la cantidad de boro introducida. Tanto la proporción de fases como la temperatura del tratamiento térmico de cristalización tienen un gran efecto en la actividad catalítica. Cabe destacar que la muestra B-5-TiO<sub>2</sub>-450 es notablemente más activa que el catalizador de referencia P25.

Los autores agradecen la financiación económica a los proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 y ENE2016-79282-C5-1-R (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades), T03-17R (Gobierno de Aragón) y VIGROB-136 (UA).

#### Referencias

1. R. Kavitha, L. G. Devi, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 857–867.
2. H. Zhang, G. Du, W. Lu, L. Cheng, X. Zhu and Z. Jiao, *Cryst. Eng. Comm.* 14 (2012) 3793–3801.
3. M. T. Martínez, A. Ansón-Casaos, A. M. T. Silva, J. L. Faria, C. G. Silva, C. Jarauta-Córdoba, M. J. Sampaio, *Chem. Eng. J.* 277 (2015) 11–20.
4. M. Ouzzine, M. A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 333–343.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.114

## Nanoestructuras de ceria-titania para fotodegradar azul de metileno con luz solar simulada

C. Alberoni<sup>1</sup>, I. Barroso-Martín<sup>2</sup>, A. Infantes-Molina<sup>2</sup>, E. Rodríguez-Castellón<sup>2</sup>, L. Storaro<sup>1</sup>, A. Talon<sup>1</sup>, E. Moretti<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, INSTM Venice Research Unit, Via Torino 155/B, 30172 Mestre Venezia, Italia

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, España

\*Autor principal: [elisam@unive.it](mailto:elisam@unive.it)

### 1. Introducción

En los últimos años la protección ambiental y el uso de fuentes de energía renovables son dos objetivos principales en la investigación química. La energía solar se puede aprovechar para la degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas contaminantes, hormonas o medicamentos, tanto en el aire y en el agua, como en las superficies, porque la luz solar es capaz de descomponerlas [1]. A pesar de la gran cantidad de aplicaciones fotocatalíticas de la titania (TiO<sub>2</sub>), fotocatalizador no tóxico, de bajo costo y muy prometedor [2], hay algunos factores críticos que limitan su fotoactividad. El principal es el valor de su salto de energía, que limita su uso como fotocatalizador en la región UV del espectro. Con el objetivo principal de extender su uso a la región visible del espectro, en literatura se ha propuesto el depósito de metales nobles en su superficie, las modificaciones superficiales, así como el dopaje con iones de metales de transición o elementos de tierras raras. En este sentido, el uso de ceria (CeO<sub>2</sub>) ha atraído una gran atención debido a propiedades como su biocompatibilidad, su inercia química y su actividad en reacciones de oxidación, relacionada con la formación vacantes de oxígeno en su superficie [3]. Se ha comprobado que el sistema oxidico mixto CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> es más fotoactivo que la titania pura debido a la disminución del salto de energía y a la mejora en la movilidad de los excitones. Este trabajo tiene como objetivo desarrollar fotocatalizadores basados en nanoestructuras de titania que sean activas en el visible, dopando la matriz de titania con cerio. Principalmente se pretende evaluar tanto el papel del cerio como la morfología del nanomaterial en la respuesta fotocatalítica bajo luz UV y solar.

### 2. Experimental

Las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> se prepararon mediante síntesis hidrotermales para obtener los correspondientes nanotubos o nanopartículas [4] de TiO<sub>2</sub> con CeO<sub>2</sub>. Se prepararon dos familias de catalizadores que contenían diferentes cargas de CeO<sub>2</sub> (0.1 a 5.0% en peso), una familia basada en nanotubos CeTNTx; y otra en nanopartículas, CeTNPx (x= porcentaje en peso de CeO<sub>2</sub>). Tras una completa caracterización textural y estructural, los catalizadores se estudiaron en la fotodegradación de azul de metileno en suspensión acuosa bajo irradiación de luz UV y solar simulada, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados de caracterización indican que ambas familias están compuestas principalmente por anatasa (80%) mientras que el Ce está presente como Ce(III) y Ce(IV) en su superficie. Los valores de área superficial están en el intervalo 102-112 m<sup>2</sup>/g en los nanotubos y entre 78 y 56 m<sup>2</sup>/g en las nanopartículas,

dependiendo de la cantidad de Ce. Además, la distribución del Ce en la matriz de titania es homogénea, como muestran las micrografías de TEM (Figura 1).

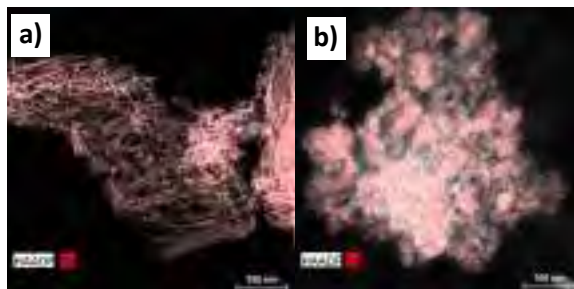


Figura 1. Análisis de mapas de a) CeTNT5 y b) CeTNP5

El valor del salto de energía disminuyó notablemente al aumentar la carga de  $\text{CeO}_2$ , siendo esta disminución más significativa en las muestras CeTNT2.5 y CeTNT5 con un valor de  $E_g$  de 2.89 y 2.63 eV, respectivamente, mucho menor que los 3.22 eV de la muestra de titania pura, TNT. Esto parece aumentar la región espectral disponible en los procesos fotocatalíticos. Así, los resultados de fotoactividad mostraron que ambas familias de catalizadores nanoestructurados  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  fueron activos en la fotodegradación de azul de metileno bajo luz UV, alcanzando altos valores de degradación de dicho compuesto después 120 min de reacción y que la incorporación de  $\text{CeO}_2$  mejoró notablemente la respuesta en comparación con las muestras de  $\text{TiO}_2$  puro. En efecto, se apunta a que un incremento en la cantidad de  $\text{CeO}_2$  aumenta la constante cinética ( $k$ ) de la reacción de fotodegradación. Si comparamos los valores de constantes cinéticas para ambas familias, estos son más altos para las nanopartículas, lo que apunta que estas son más eficientes que los nanotubos. Por tanto, se puede decir que la morfología juega un papel fundamental en la actividad catalítica, ya que los diferentes ordenamientos en la nanoestructura de titania podrían afectar y mejorar las propiedades fotocatalíticas, por ejemplo, retardando la recombinación de los portadores de carga. Los materiales más prometedores de cada familia (aquellos con un valor adecuado de band gap), que contenían un 2.5 y 5.0 % de  $\text{CeO}_2$ , también se probaron en las mismas condiciones de operación bajo una irradiación de luz solar simulada. Ambos catalizadores fueron capaces de fotodegradar el azul de metileno, siendo los catalizadores basados en nanopartículas los más activos.

#### 4. Conclusiones

Los resultados de caracterización y catálisis apuntan a que es necesario ajustar la cantidad de ceria en la matriz de titania para disminuir el valor del salto de energía de la muestra resultante. La cantidad de ceria depende de la morfología del material. Las muestras que contenían Ce mostraron una mayor tasa de degradación de MB que los nanosistemas de titania puros correspondientes. Considerando la morfología de los materiales, se observa que ésta juega un papel fundamental en la respuesta fotocatalítica de los materiales, ya que las series de nanotubos y nanopartículas que contienen Ce, ambas sintetizadas por un enfoque hidrotérmal, muestran diferentes rendimientos, siendo la serie CeTNPx más activa que la serie CeTNTx bajo radiación UV y solar.

#### Referencias

- [1] D.S Bhatkhande, V.G Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers, J. Chem. Technol. Biotechnol. 2001, 77, 102-116.
- [2] G. Zaccariello, E. Moretti, L. Storaro, P. Riello, P. Canton, RSC Advances 2014, 4, 37826-37837.
- [3] S. Xie, Z. Wang, F. Cheng, P. Zhang, W. Mai, Y. Tong, Nano Energy 2017, 34, 313-337.
- [4] "Synthesis and characterization of nanostructured ceria-titania for photocatalytic applications", Master's Thesis by Chiara Alberoni, Ca' Foscari University of Venice.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.115

## Photoredox activation of boronic acid derivatives in batch and flow

Upendra K. Sharma<sup>a,\*</sup> and Erik V. Van der Eycken<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratory for Organic & Microwave Assisted Chemistry (LOMAC), Department of Chemistry, University of Leuven (KU Leuven), Celestijnenlaan 200F, B-3001 Leuven, Belgium.

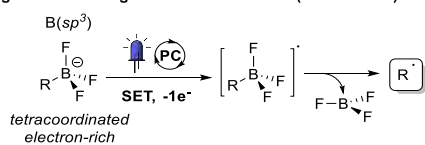
<sup>b</sup>Peoples Friendship University of Russia (RUDN University) 6 Miklukho-Maklaya street, Moscow, 117198, Russia.

\*UKS: usharma81@gmail.com; EVDE: erik.vandereycken@kuleuven.be

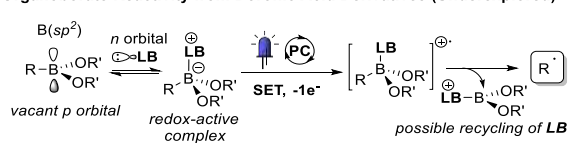
### 1. Introduction

The development of new and benign strategies facilitating the atom-economical construction of biologically and industrially important molecules is a key pursuit from the viewpoint of *Sustainable Chemistry*. Construction of carbon-carbon and carbon-nitrogen bonds *via* the generation of carbon or nitrogen-centered radicals is a rapidly growing field in the realms of synthetic organic chemistry. In this direction, visible-light photocatalysis has been playing a tremendous role for the translation of odd-electron transfer processes into mild catalytic cycles that have previously been elusive in comparison to their two-electron analogues. However, to make a long-standing impact and wide applicability in pharmaceutical industry, medicinal chemistry as well as material sciences, visible-light photocatalysis has to deal with scale-up as well as severe solubility issues associated with the stoichiometric use of inorganics or the use of charged substrates. A range of reductive or oxidative carbon radical precursors are now available to generate carbon radicals in the context of a photocatalytic cycle.[1a] Oxidative carbon radical precursors are often anionic species suffering from poor solubility in common organic solvents. For example, extensively studied organoborates possess an electron-rich B(*sp*<sup>3</sup>) moiety that can be subjected to single electron oxidation, leading to a neutral carbon radical after C–B cleavage (see Scheme 1a). Despite their ubiquity as reagents in organic synthesis and in biologically active molecules the use of boronic acid derivatives to generate carbon-centered radicals remains underexplored. Due to their high oxidation potentials, they received much less attention in this regard with few reports making use of strong stoichiometric oxidants or anodic oxidation. This work will highlight and discuss our efforts in this direction, how flow chemistry in combination with photoredox catalysis can solve these issues when combined with right substrates and catalyst under mild reaction conditions.[1b]

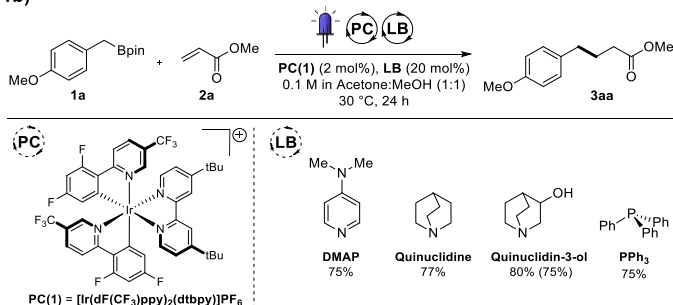
#### 1a) Organoborate Single Electron Oxidation (Well Known)



#### Organoborate Reactivity from Boronic Acid Derivatives (Underexplored)



#### 1b)



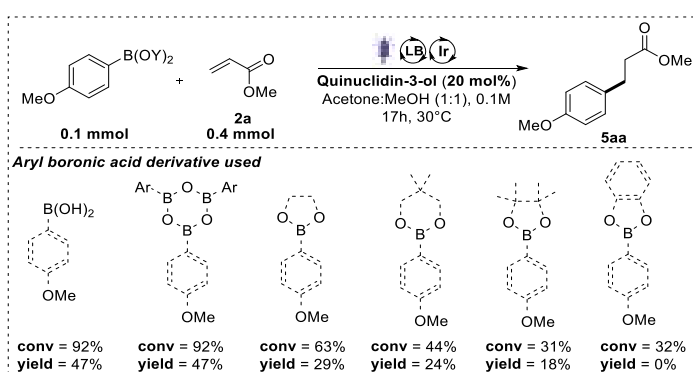
**Scheme 1a:** Photoredox activation of organoboron reagents. LB = Lewis base; **1b:** Optimized conditions for “Giese-type” addition of boronic ester **1a** on **2a** including selected Lewis base catalysts (LB). Yields in **3aa** determined by <sup>1</sup>H-NMR analysis of crude reaction mixture. Isolated yield in parentheses.

## 2. Experimental

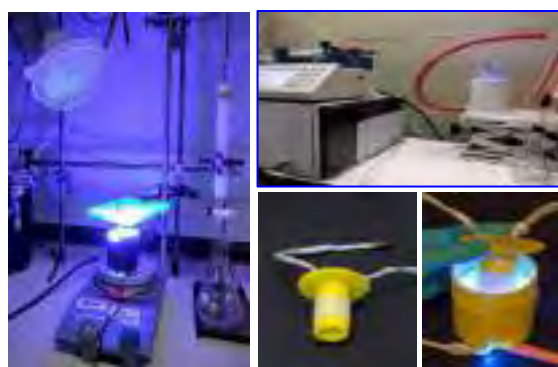
A 5 mL vial equipped with a magnetic stir bar was charged with the desired aryl boronic acid derivative (0.10 mmol), the photoredox catalyst Ir(dF(CF<sub>3</sub>)ppy)<sub>2</sub>(dtbpy)]PF<sub>6</sub> (2.2 mg, 2.0 mol%) and the quinuclidin-3-ol (2.5 mg, 0.02 mmol, 20 mol%). The vial was then capped, evacuated and backfilled with argon three times. Methyl acrylate (**2a**, 36  $\mu$ L, 0.40 mmol, 4.0 equiv.) was then added followed by 1.0 mL of a degassed acetone/methanol (1:1) mixture to lead a clear yellow transparent 0.1 M solution. This solution was then stirred while irradiated with a commercial blue LED strip (14.4 W, 450 nm) for 24 hours at 30°C using a clip fan. After 17 h of irradiation the mixture was concentrated and dried *in vacuo*. For the continuous-flow experiments, the clear solution (as stated above, with 0.5 mmol scale) was then pumped at the desired flow rate (FR) through the desired reactor (Figure 1) held at 30–35°C. Dibromomethane was added to the dry crude mixture as internal standard to determine the NMR yield or isolated using EtOAc/Heptane (2:8) mixture.

## 3. Results and discussion

According to Denmark's theory, *n-n*\* interactions are the most productive type of activation for a Lewis base catalyst to be active, so a range of commercial neutral Lewis bases with an available non-bonding *n* orbital were screened at 20 mol% loading. Strongly nucleophilic quinuclidine-derived bases such as quinuclidin-3-ol and quinuclidine were identified as productive catalysts, leading to 80% (75% isolated) and 77% yield of **3aa** respectively. Phosphine-derived Lewis bases were also investigated with triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>) showing good activity. On the other hand, aryl boronic esters were found to be substantially less reactive than their activated alkyl counterparts. We initially observed only low reactivity after 24 h of irradiation, and therefore surveyed different aryl-B(*sp*<sup>2</sup>) species to found that aryl boronic acids were more reactive than pinacol, glycol, neopentyl and catechol esters (Scheme 2). Our experience with Lewis acidity of aryl boronic acids led us to propose that the reactive species in solution was more likely to be the trimeric boroxine than the monomeric species. This was confirmed by NMR experiments showing complexation of quinuclidin-3-ol with boroxine instead of the corresponding free boronic acid. This finding led us to screen a series of commercially available boronic acids in this reaction with a broad scope.



**Scheme 2:** Comparison of different aryl boronic species.



**Figure 1:** Set up for batch and flow reactions.

## 4. Conclusions

To conclude we have developed a novel set of photoredox reaction conditions taking advantage of the Lewis acidity of boronic esters and boroxines (from boronic acids) to generate primary, secondary and tertiary alkyl or aryl radicals. These intermediates could be engaged in redox neutral C–C couplings with electron-deficient olefins forming a range of new C(*sp*<sup>3</sup>)–C(*sp*<sup>3</sup>) and C(*sp*<sup>2</sup>)–C(*sp*<sup>3</sup>) cross-coupled products as well as some pharmaceuticals. This new activation method should enable the use of boronic acids and esters in a wide range of other radical based reactions.

## References

- 1) U. K. Sharma, E. V. Van der Eycken, *Flow Chemistry for the Synthesis of Heterocycles*, Springer International Publishing, Cham, 2018.
- 2) F. Lima, U. K. Sharma, L. Grunenber, D. Saha, S. Johannsen, J. Sedelmeier, E. V. Van der Eycken and S. V. Ley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, 56, 15136–15140.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

O.116

## Caracterización cuantitativa de dispositivos catalizadores con 3DSEM

**Lionel Cervera Gontard<sup>1\*</sup>, Miguel A. Cauqui<sup>2</sup>, María P. Yeste Sigüenza<sup>2</sup>, José J. Calvino Gámez<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Informática, Escuela Superior de Ingeniería, UCA, Puerto Real, España

<sup>2</sup>Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, UCA, Puerto Real, España

\*Autor principal: [lionel.cervera@uca.es](mailto:lionel.cervera@uca.es)

### 1. Introducción

La aplicación final, a nivel de reactor industrial, de las formulaciones catalíticas se realiza en muchos casos incorporándola en la superficie de extruidos de dimensiones milimétricas. El proceso de ingeniería aplicado al catalizador en polvo durante la fabricación de estos extruidos o las propias condiciones de trabajo en el reactor pueden afectar a las relaciones espaciales y químicas de la superficie expuesta en el dispositivo catalítico. Por lo tanto, para mejorar su preparación o para monitorizar la evolución durante su ciclo de vida, es importante determinar la distribución en superficie de las diversas fases presentes en el extruido<sup>1</sup>. En este trabajo, se combinan de forma novedosa la microscopía electrónica de barrido (SEM), la fotogrametría y la espectroscopia de rayos X (EDXS) para realizar una caracterización físico-química en tres dimensiones de la superficie de diversos extruidos comerciales con alta resolución. A través del análisis de una fase de grafito presente en su superficie, mostramos que el método proporciona mediciones que son, al mismo tiempo, más fiables, más exactas y más precisas que las que se obtienen habitualmente mediante el empleo de imágenes SEM convencionales.

### 2. Experimental

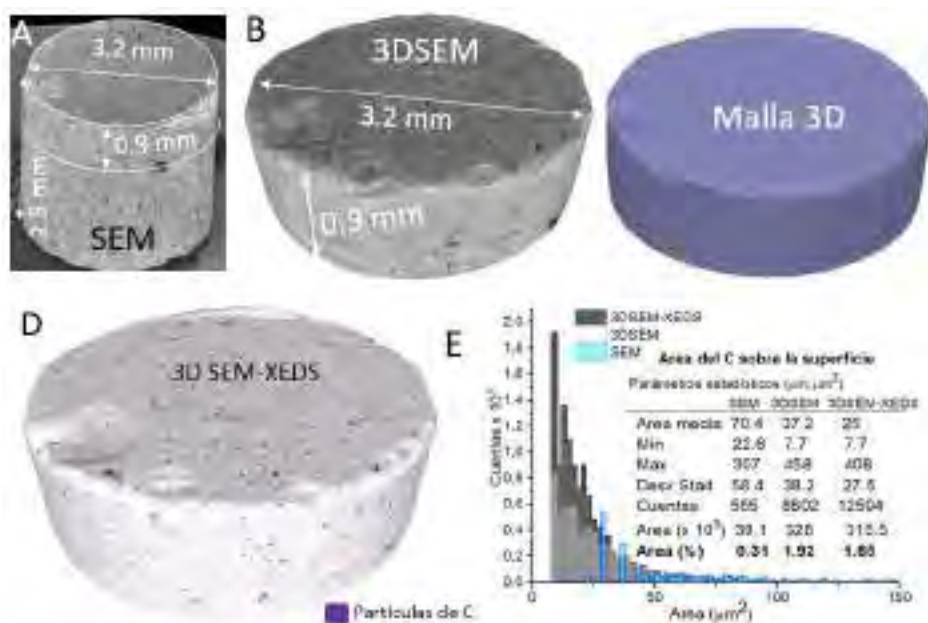
Hemos estudiado las fases químicas presentes en la superficie de un extruido cilíndrico comercial (Katalco 51-8PPT, 41.2 wt % Cu) usado en reactores para la síntesis industrial de metanol. Para la caracterización SEM 3D se ha usado un microscopio electrónico de barrido FEI Nova FEGSEM 420. Se adquirieron series de imágenes de SEM con el detector de electrones secundarios, y mapas químicos con espectroscopía de rayos-x. A partir de las imágenes se llevo a cabo una reconstrucción de la superficie en tres dimensiones (3DSEM) utilizando para ello software de fotogrametría<sup>2,3</sup>. Posteriormente se retexturizó el modelo 3DSEM con la información de los mapas químicos, empleando la metodología 3DSEM-XEDS introducida recientemente por los autores<sup>3</sup>. Finalmente, se evaluó la fiabilidad de los modelos 3D generados llevando a cabo el análisis de la distribución de tamaños de una fase de carbono visible en la superficie del catalizador. La fase de carbono, empleada posiblemente como componente aglomerante durante la fabricación de la pasta para llevar a cabo el proceso de extrusión, reduce la superficie efectiva del catalizador que está expuesta. Por ello, es de interés medir de forma precisa la contribución de esta fase a la superficie expuesta en función de parámetros de síntesis o durante la vida útil del catalizador.

### 3. Resultados y discusión

La Figura 1 compara los resultados experimentales obtenidos mediante distintas técnicas. Resulta especialmente notable la diferencia observada en el valor de fracción de superficie cubierta por carbono determinada por los distintos métodos, Figura 1E. En particular, la fracción de superficie del catalizador que está recubierta por el carbono determinada mediante 3DSEM o 3DSEM-EDX es aproximadamente seis veces mayor que la obtenida a partir de una imagen convencional de SEM.

Una técnica no destructiva como SEM, capaz de proporcionar imágenes de alta resolución de heterogeneidades superficiales, resulta una herramienta muy valiosa para la caracterización cuantitativa de

la superficie de dispositivos catalizadores. Desde una perspectiva industrial, SEM es una herramienta accesible en muchos laboratorios, fácil de usar y que puede operar en un amplio rango de escalas dimensionales desde nm hasta cm. No obstante, (i) la fiabilidad de las medidas a partir de imágenes SEM 2D convencionales se reduce porque hay zonas del objeto que no son visibles; (ii) hay imprecisiones originadas por las distorsiones de perspectiva geométricas; y (iii), las estimaciones estadísticas empleando procesamiento de imágenes (segmentación) están sujetas a la subjetividad del individuo que las aplica. La Figura 1 muestra que las técnicas 3DSEM permiten obtener modelos 3D de los dispositivos catalizadores, lo que resuelve las limitaciones (i) y (ii). Por otra parte, la combinación de 3DSEM-XEDS mejora la sensibilidad de la medición para detectar pequeñas heterogeneidades, como es el caso en este estudio de las partículas de carbono más pequeñas, y que son invisibles en las imágenes de intensidad tomadas con el detector de electrones secundarios. Finalmente, las dimensiones reales de las partículas de carbono se pueden medir sin ambigüedad en la reconstrucción 3D, lo que elimina el problema (iii).



**Figura 1.** (A) Imagen SEM bidimensional de un extruido comercial de Cu-Zn-Al. La superficie es cilíndrica y contiene partículas de grafito. Es difícil caracterizar las partículas de carbono solo a partir de las intensidades de los píxeles. (B) Modelo tridimensional (3D) del cilindro reconstruido con fotogrametría a partir de una serie de imágenes SEM, o 3DSEM. (D) Modelo 3D del dispositivo catalítico texturizado con la señal química de carbono obtenido mediante 3DSEM-XEDS. (E) Distribuciones y parámetros estadísticos de las áreas de las partículas de carbono medidas a partir de los datos obtenidos utilizando la imagen y las texturas de SEM, 3D SEM y 3DSEM-XEDS mostrados en (A), (B) y (C).

#### 4. Conclusiones

Se ha desarrollado una metodología que combina SEM, XEDS y fotogrametría para caracterizar la superficie de dispositivos catalíticos. Los modelos 3D obtenidos permiten obtener descripciones precisas de la morfología y distribución de las fases presentes en el dispositivo, minimizando las distorsiones geométricas. El acceso a la mayor parte de la superficie del dispositivo aumenta la exactitud de las medidas. La precisión también se mejora porque la medición de las estructuras sobre las imágenes no depende de la aplicación de procedimientos subjetivos de procesamiento de imágenes.

#### Referencias

1. B.M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2009).
2. L.C. Gontard, R. Schierholz, S. Yu, J. Cintas and R.E. Dunin-Borkowski, *Ultramicroscopy* (2016).
3. L.C. Gontard, M. Batista, J. Salguero & J.J. Calvino. *Scientific Reports*(2018).

# **COMUNICACIONES FLASH**

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.01

## Cobre lagunar vs cobre intercambiado: efecto sobre catalizadores quirales soportados en heteropolianiones

M. Rosario Torviso<sup>1</sup>, Daniela S. Mansilla<sup>1</sup>, José M. Fraile<sup>2\*</sup>, José A. Mayoral<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, 1113 Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup> Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), Facultad de Ciencias, CSIC-Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, E-50009 Zaragoza, España

\*Autor principal: [jmfraile@unizar.es](mailto:jmfraile@unizar.es)

### 1. Introducción

La inmovilización covalente de ligandos quirales presenta el inconveniente de la necesidad de funcionalizaciones adicionales. Muchos métodos de inmovilización no covalente<sup>1</sup> no presentan esta limitación. La inmovilización electrostática presenta un gran atractivo para complejos cargados, dada su simplicidad. Sin embargo, el contraión sólido puede jugar un importante papel, y en muchos casos es preciso utilizar aniones poco coordinantes, como los de tipo nafión.<sup>2</sup> Los heteropolianiones de tipo Keggin son una interesante alternativa, que se han utilizado en la inmovilización de catalizadores quirales de Rh.<sup>3</sup> Sin embargo, pese al indudable interés de los catalizadores basados en ligandos bis(oxazolona),<sup>4</sup> su inmovilización en heteropolianiones ha sido muy poco estudiada.<sup>5</sup> En un trabajo previo, nuestro grupo describió la posible formación de especies lagunares en el intercambio de complejos box-Cu sobre tungstofosfatos (PW<sub>12</sub>) soportados en sílice.<sup>6</sup> En este trabajo se planteó la posibilidad de mejorar ese proceso mediante la formación de especies lagunares con cobre, de tipo PCuW<sub>11</sub>, para luego modificarlas con un ligando quiral de tipo box y estudiar su comportamiento como catalizadores quirales en la ciclopropanación enantioselectiva (Figura 1).

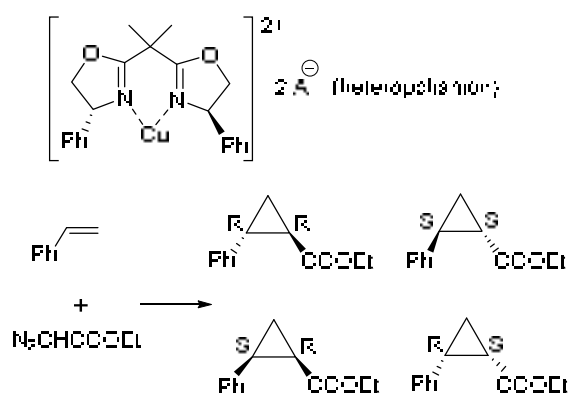
### 2. Experimental

Box-Cu/PW<sub>12</sub> Box-Cu/PW<sub>12</sub>-Si se prepararon por intercambio catiónico según el método descrito previamente.<sup>6</sup> La especie lagunar PCuW<sub>11</sub> se preparó a partir de PW<sub>12</sub> con Cu(OAc)<sub>2</sub> a pH 5,<sup>7</sup> y se soportó en sílice del mismo modo que PW<sub>12</sub>. La reacción de ciclopropanación de estireno (5 mmol) se llevó a cabo a temperatura ambiente en atmósfera inerte con diazoacetato de etilo (5 mmol) añadido lentamente con una bomba de jeringa. Los resultados se determinaron por cromatografía de gases.<sup>6</sup> Las pruebas de reducción del Cu(II) se llevaron a cabo en acetonitrilo a temperatura ambiente añadiendo fenilhidrazina.

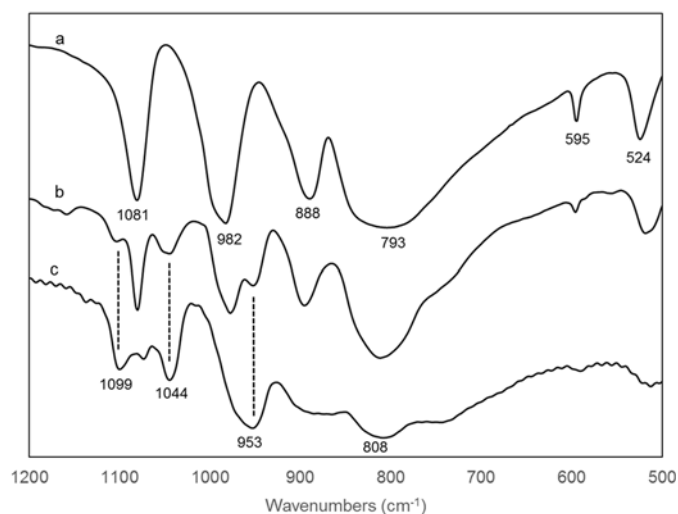
### 3. Resultados y discusión

La estructura de la especie lagunar PCuW<sub>11</sub> fue confirmada por FTIR (Figura 2), mostrando las bandas características de especies lagunares a 1099, 1080, 1044 y 808 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas son netamente distintas a las de la especie tipo Keggin y aparecen en el proceso de neutralización de la misma con NEt<sub>3</sub>. La adición de un ligando box no produce pérdida de Cu, tal y como demostró el análisis por ICP.

Las pruebas catalíticas mostraron que la especie lagunar presenta una menor actividad, tanto por la conversión incompleta del diazoacetato de etilo como por el menor rendimiento de ciclopropanos, solo 10% usando 1 mol% de box/PCuW<sub>11</sub>-Si. Por el contrario, con el análogo box-Cu/PW<sub>12</sub>-Si en la misma cantidad se obtuvo 24% de rendimiento y total conversión de diazoacetato, que genera fumarato y maleato de dietilo como subproductos. La diferencia es aún mayor en el caso de los catalizadores no soportados en sílice, 38% de rendimiento con solo 0,2 mol% de box-Cu/PW<sub>12</sub> frente al 5% obtenido con 0,4 mol% de box/PCuW<sub>11</sub>.



**Figura 1.** Catalizador box-Cu y esquema de la reacción de ciclopropanación.



**Figura 2.** Espectros FTIR: a) Keggin  $PW_{12}$ , b)  $PW_{12}$  neutralizado con  $NEt_3$ , c)  $PCuW_{11}$ .

Los complejos de Cu(II) son en realidad pre-catalizadores, que se reducen a Cu(I) con diazoacetato. Una mayor dificultad en la reducción de  $PCuW_{11}$  explicaría su menor actividad. En experimentos de reducción con otro típico reductor, fenilhidrazina, se obtuvieron bifenilo con  $Cu(OAc)_2$ , clorobenceno con  $CuCl_2$  y azobenceno con  $Cu(OTf)_2$ . Por el contrario, la especie lagunar  $PCuW_{11}$  no reaccionaba en cantidad apreciable, mientras que el catalizador intercambiado box-Cu/ $PW_{12}$ -Si conducía a una mezcla de fenol, bifenilo, bifenilamina y azobenceno, confirmando la diferencia en cuanto a posibilidad de reducción a Cu(I) en los dos tipos de especies. Una última confirmación del origen de las bandas observadas en el espectro FTIR se obtuvo mediante neutralización de  $PW_{12}$  con un gran exceso de  $NEt_3$ . Las bandas asignadas en un principio a especies lagunares desaparecían al aumentar la cantidad de amina, al desplazarse el equilibrio ácido-base y disminuir la cantidad de especies parcialmente neutralizadas de menor simetría.

#### 4. Conclusiones

El empleo de un heteropolianión lagunar conteniendo Cu modificado con ligandos quirales bis(oxazolina) conduce a rendimientos muy bajos y enantioselectividades ligeramente inferiores en comparación con catalizadores preparados por intercambio iónico a partir de complejos box-Cu preformados. En contraste con la hipótesis inicial, la neutralización e intercambio iónico no producen especies lagunares, sino que los cambios observados en los espectros de IR y RMN se deben a la pérdida de simetría de la especie en su conjunto por la presencia de los diferentes cationes en su entorno. Por lo tanto, dichos métodos de caracterización deben tomarse con precaución, ya que no son suficientes para detectar especies lagunares.

#### Agradecimientos.

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CTQ2014-52367-R) y del Gobierno de Aragón (E37\_17R grupo cofinanciado con fondos FEDER).

#### Referencias

1. J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, Chem. Rev. 109 (2009) 360.
2. J. M. Fraile, J. I. García, C. I. Herreras, J. A. Mayoral, M. Harmer, J. Catal. 221 (2004) 532.
3. C. Simons, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, T. Maschmeyer, R. A. Sheldon, J. Catal. 239 (2006) 212.
4. G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jørgensen, Chem. Rev. 111 (2011) PR284.
5. S. Telalovic, U. Hanefeld, Appl. Catal. A 372 (2010) 217.
6. M. R. Torviso, M. N. Blanco, C. V. Cáceres, J. M. Fraile, J. A. Mayoral, J. Catal. 275 (2010) 70.
7. L. R. Pizzio, M. N. Blanco, Mat. Lett. 61 (2007) 719.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.02

## Caracterización 2D y 3D de nanopartículas de Pd soportadas sobre óxido de cerio con morfología controlada: efecto del precursor y método de síntesis

**Antonio J. J. Benítez\***, Ramón Manzorro, José J. Calvino, Miguel López Haro, Ana B. Hungría.

*Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real (Cádiz), España. \* [antoniojesus.jimenez@uca.es](mailto:antoniojesus.jimenez@uca.es)*

### 1.- Introducción

Debido a sus excelentes propiedades, el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) ha sido comúnmente investigado en multitud de procesos catalíticos, bien para su uso como catalizador, bien como soporte para la fase metálica activa <sup>[1]</sup>. El óxido de cerio presenta una estructura tipo fluorita,  $Fm\bar{3}m$ , por lo que los nanocristales de  $\text{CeO}_2$  se encuentran normalmente limitados por tres superficies de bajo índice  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  y  $\{100\}$ , en este orden de estabilidad relativa según estudios teóricos <sup>[2]</sup>. La cara polar  $\{100\}$  tiene la mayor energía superficial, por lo que se espera resulte catalíticamente más activa que las otras dos, además de poseer una mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, siglas en inglés de Oxygen Storage Capacity) <sup>[3]</sup>. Por ello, los nanocubos (NC) de  $\text{CeO}_2$  han recibido gran atención en los últimos años <sup>[4]</sup>. Se dispone de procedimientos de síntesis que permiten obtener con muy alto rendimiento y de forma reproducible NC de  $\text{CeO}_2$ , con tamaños en el intervalo 20-50 nm, libres de impurezas y con superficies extensas bien definidas, que permiten una caracterización precisa mediante diferentes técnicas microscópicas, tanto de Transmisión en Alta Resolución (HREM) como de Barrido Transmisión (STEM) en modo de Campo Oscuro de alto ángulo (HAADF) y Tomografía Electrónica en modo STEM <sup>[5]</sup>.

Para determinar la influencia de la naturaleza de las interfaces Metal|| $\text{CeO}_2$ , en la bibliografía se ha comparado el comportamiento químico y catalítico de nanopartículas soportadas sobre  $\text{CeO}_2$  con distintas morfologías. No obstante, estos estudios no han considerado diversas cuestiones muy importantes, como las diferencias en dispersión del sistema de nanopartículas entre los materiales comparados, la presencia de impurezas en la superficie o, lo más importante, la localización exacta de las nanopartículas sobre la superficie del óxido. Así, trabajos realizados en nuestro laboratorio empleando técnicas de caracterización 3D (tomografía electrónica) <sup>[5,6]</sup> ponen claramente de manifiesto que, en contra de lo esperado y supuesto en muchos trabajos, en catalizadores Au/ $\text{CeO}_2$ -NC, las nanopartículas se disponen preferencialmente sobre las aristas truncadas y vértices truncados de los nanocubos, es decir sobre caras de tipo  $\{110\}$  y  $\{111\}$ , a pesar de que las caras extensas  $\{100\}$  representan el 90% de la superficie disponible <sup>[5]</sup>.

En el caso del Pd, otro metal ampliamente utilizado en forma soportada sobre  $\text{CeO}_2$ , no se dispone de este tipo de estudios. Por tanto, en este trabajo estudiamos el efecto del precursor metálico y del método de síntesis sobre la localización de nanopartículas de Pd soportadas sobre nanocubos de  $\text{CeO}_2$  mediante técnicas avanzadas de microscopía electrónica.

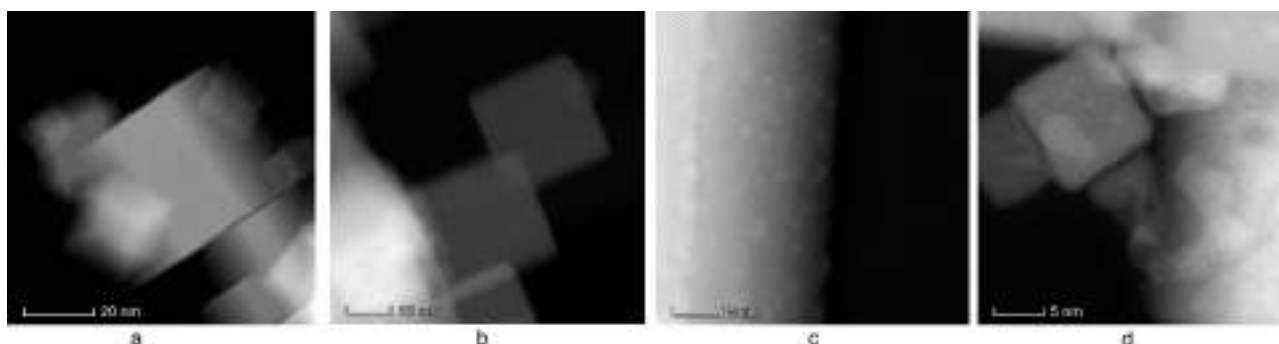
### 2.- Experimental

Se prepararon catalizadores con una carga metálica del 1% de Pd soportados sobre  $\text{CeO}_2$ -NC mediante dos métodos distintos: impregnación a humedad incipiente (IMP) y deposición-precipitación (DP). En ambos casos, se prepararon catalizadores empleando como precursores  $\text{PdCl}_2$  (Cl) y  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (NO3). Todos los catalizadores fueron pretratados en mezcla gaseosa del 5% $\text{O}_2$ /He a 350°C durante 1 hora y, posteriormente, otra hora en flujo de He a la misma temperatura.

### 3.- Resultados y discusión

La Figura 1 muestra imágenes STEM-HAADF 2D representativas de los diferentes catalizadores preparados. En este modo de imagen, la intensidad es aproximadamente proporcional al número atómico al cuadrado ( $Z^2$ ). Dado que  $Z_{Pd}=46$  y  $Z_{Ce}=58$ , la visualización y detección de nanopartículas de Pd, en particular las más pequeñas, se hace especialmente complicada. Debido a esta dificultad el estudio 3D a través de tomografía electrónica representa un reto, hasta el momento no abordado en la literatura.

No obstante, como se puede observar, las nanopartículas se pueden detectar, en forma de áreas más brillantes, cuando se encuentran en la imagen sobre el fondo del soporte (partículas en visión frontal). Este efecto se debe a un proceso de doble dispersión de los electrones, el cual hace que el número total de electrones dispersados en las zonas con metal sea mayor al de los dispersados en las zonas vecinas del soporte, sin metal, generando un contraste en la imagen HAADF-STEM en visión frontal.



**Figura 1.** a) 1%Pd (Cl-DP)/CeO<sub>2</sub>NC; b) 1%Pd (Cl-IMP)/CeO<sub>2</sub>NC; c) 1%Pd (NO<sub>3</sub>-IMP)/CeO<sub>2</sub>NC; d) 1%Pd (NO<sub>3</sub>-DP)/CeO<sub>2</sub>NC

El estudio TEM/STEM 2D/3D evidencia que, independientemente del precursor utilizado, los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente dan lugar a una distribución homogénea de nanopartículas pequeñas de Pd sobre las caras {100} de los NC, Figura 1b y 1c. El método DP da lugar a diferentes resultados, en función del precursor. Con PdCl<sub>2</sub> las nanopartículas, de tamaño medio en torno a 3 nm, se depositan sobre los planos {110} y {111}; mientras que el catalizador preparado a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> presenta agregados de tamaños muy variables y sin localización definida sobre los nanocubos de Ce. Estos resultados difieren con lo descrito anteriormente para catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>NC.

### 3.- Conclusiones

En catalizadores Pd/CeO<sub>2</sub>NC tanto el precursor metálico como el método de síntesis tienen una gran influencia en las características del sistema de nanopartículas y su distribución espacial sobre la superficie del soporte. A diferencia del Au, se generan interfaces con el metal implicando a las caras {100} del CeO<sub>2</sub>.

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos MAT 2016-81118-P y MAT2017-87579-R.

### 4.- Bibliografía

1. J. Paier, C. Penschke, J. Sauer. Chem. Rev. 113 (2013) 3949.
2. D.C. Sayle, S.A. Maicaneanu, G.W. Watson. J Am Chem Soc, 124 (2002) 11429.
3. Z. Wu, M. Li, S.H. Overbury. J. Catal. 285 (2012) 61.
4. Q. Dai, H. Huang, Y. Zhu, W. Deng, S. Bai, X. Wang, G. Lu, Appl. Catal. B 117–118 (2012) 360.
5. M. Tinoco, S. Fernandez-Garcia, M. Lopez-Haro, A. B. Hungria, X. Chen, G. Blanco, J. A. Perez-Omil, S. E. Collins, H. Okuno, and J. J. Calvino, ACS Catal. 5 (2015) 3504.
6. J.C. González, J.C. Hernández, M. López-Haro, E. Del Río, J.J. Delgado, A.B. Hungria, S. Trasobares, S. Bernal, P.A. Midgley, J.J. Calvino. Angew. Chem., Int. Ed. 48 (2009) 5313.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.03

## Síntesis de zeolita ZSM-12 con alto contenido en Al empleando un ADE derivado del DABCO

M<sup>a</sup> Pilar Cumplido <sup>1\*</sup>, María J. Díaz-Cabañas <sup>1</sup>

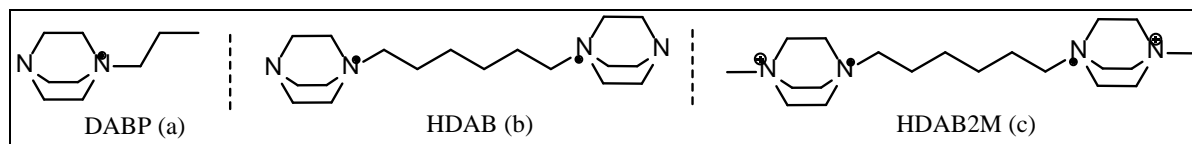
<sup>1</sup>Instituto de Tecnología Química, CSIC-UPV, Universitat Politècnica de València, Avda. Los Naranjos s/n, 46071 Valencia, España

\*macumco@doctor.upv.es

### 1. Introducción

Son muchos los parámetros que influyen en la síntesis de zeolitas y uno de los más importantes es el agente director de estructura (ADE) empleado, afectando en dicho proceso su tamaño, forma y carga <sup>1</sup>. Por esta razón, se han sintetizado y empleado como ADEs varios derivados de la amina 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), Figura 1, relacionados entre ellos en forma y tamaño, siendo HDAB justo el doble que DABP y HDAB2M de tamaño similar a HDAB, pero con el doble de densidad de carga. Mediante técnicas de síntesis de alta capacidad (high-throughput) se ha realizado un estudio simultáneo de numerosos parámetros y variables de síntesis <sup>2</sup>.

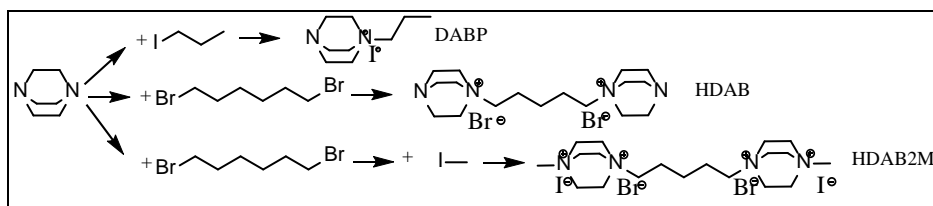
Al aumentar la densidad de carga, es posible obtener materiales zeolíticos con relaciones Si/Al bajas, favoreciendo su actividad, selectividad y estabilidad como catalizadores ácidos en procesos químicos de interés industrial. Por tanto, la incorporación del máximo aluminio posible en la zeolita ZSM-12 (MTW), con canales monodireccionales de 12 tetraedros (5.7 x 6.1 Å) <sup>3</sup>, es de gran interés.



**Figura 1.** (a) 1-propil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1-io, (b) 1,1'-(hexano-1,5-diil)bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1-io), (c) 4,4'-(hexano-1,5-diil)bis(1-metil-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-io).

### 2. Experimental

En la Figura 2 se describe la síntesis de los ADEs de la Figura 1 y mediante intercambio iónico, se obtuvieron los mismos en forma hidróxido. La síntesis hidrotérmica de los materiales zeolíticos se ha llevado a cabo en multiautoclaves, fijando la composición molar de los geles de síntesis de forma que se cubra el mayor rango de composición posible, sintetizándose geles con B, Al, Na y/o K variando sus proporciones. El proceso de cristalización se ha llevado a cabo a 175°C durante 5 y 14 días, reduciendo la temperatura a 150°C si la aparición de fases densas era muy elevada.



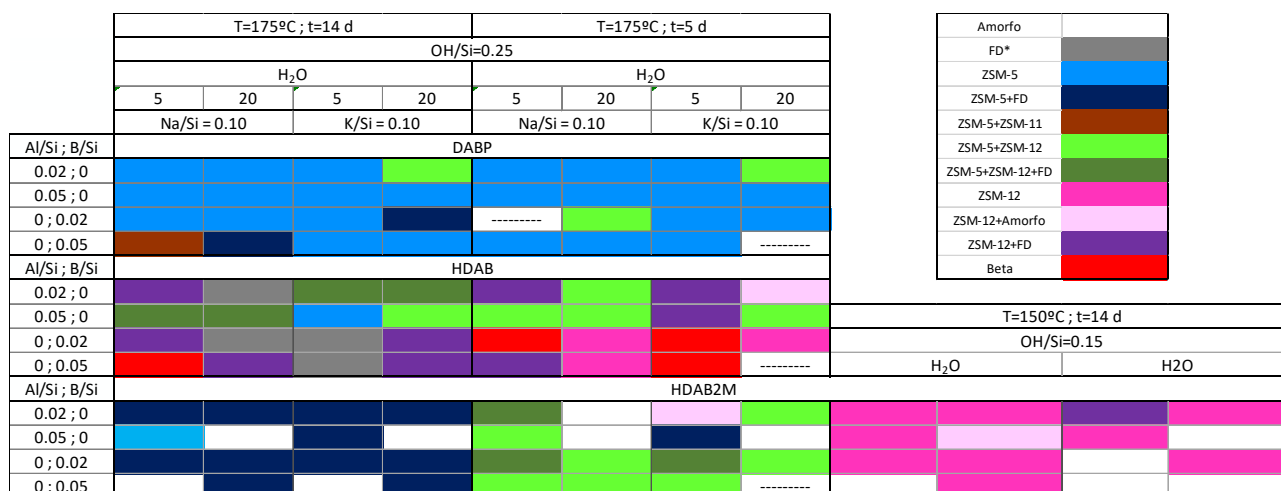
**Figura 2.** Síntesis de los ADEs empleados.



### 3. Resultados y discusión

En la Tabla 2 se muestran las fases obtenidas en las diferentes condiciones de síntesis para los tres ADEs.

Tabla 1. Diagrama de fases obtenido.



\*FD=Fases densas

Con DABP se obtiene mayoritariamente ZSM-5 (MFI) <sup>4</sup> en todo el rango estudiado, mientras que, con el ADE de doble tamaño, HDAB, se empieza a obtener ZSM-12. Al aumentar la carga en el ADE, empleando HDAB2M, con prácticamente el mismo tamaño que HDAB, los resultados son mezcla de ZSM-5 y ZSM-12 a 175 °C, consiguiéndose ZSM-12 como material predominante al disminuir la temperatura de cristalización a 150 °C. Mediante análisis químico se ha determinado que la mínima relación Si/Al obtenida en el barrido primario para la estructura ZSM-12 es de 20, similar a la relación introducida en el gel de síntesis, y mediante <sup>27</sup>Al RMN-MAS se ha confirmado que casi todo el aluminio se ha incorporado a la red. En este caso, al emplearse un ADE con gran densidad de carga, buscamos incorporar más Al en su estructura para su aplicación como catalizador. El primer paso, consistió en preparar un gel de síntesis con relación Si/Al=10, obteniéndose ZSM-12, por lo que seguiremos intentando aumentar la cantidad de Al en dicha estructura.

### 4. Conclusiones

Con el agente director de estructura de mayor tamaño y densidad de carga se ha obtenido la estructura zeolítica ZSM-12 (MTW) con distintas relaciones Si/Al, incorporándose totalmente el Al en el material y llegando a alcanzar relaciones de Si/Al=10.

1. Y. Kubota, M.M. Helmkamp, S.I. Zones, M.E. Davis, Microporous Materials, 6 (1996) 213-229.
2. P.P. Pescarmona, J.C. van der Waal, I.E. Maxwell, T. Maschmeyer, Catalysis Letters, 63 (1999) 1-11.
3. R.B. LaPierre, A.C. Rohman, J.L. Schlenker, J.D. Wood, M.K. Rubin, W.J. Rohrbaugh, Zeolites, 5 (1985) 346-348.
4. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, Nature, 272 (1978) 437-438.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.04

## Sílices mesoporosas KIT-6 funcionalizadas como catalizadores ácidos para la deshidratación de sorbitol a isosorbida

**M. J. Ginés-Molina\***, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres

<sup>1</sup> Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, España.

\*[mariaj.gimo@uma.es](mailto:mariaj.gimo@uma.es)

### 1. Introducción

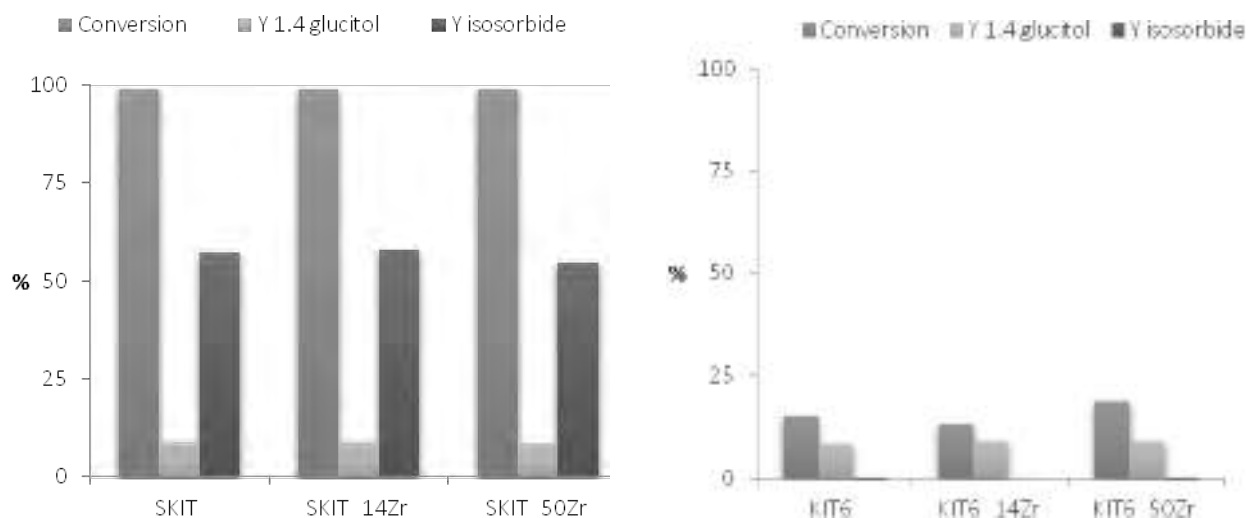
La modificación de sílices mesoporosas mediante la incorporación de heteroátomos (Zr, Al, Ti, entre otros) y/o tratamiento con ácidos minerales es una estrategia atractiva en catálisis heterogénea para la preparación de catalizadores ácidos para una gran variedad de procesos de alto interés industrial<sup>[1]</sup>. De este modo, los catalizadores SBA-15 funcionalizados con ácido arenosulfónico se han evaluado en la acetalización del heptanal, y para la producción de 5-hidroximetilfurfural a partir de la deshidratación de fructosa se han empleado también catalizadores de SBA-15 funcionalizados con ácido sulfónico<sup>[3]</sup>. Sus altas conversiones se explican por el carácter hidrofóbico asociado a su estructura organosilíceica y a la fortaleza de sus sitios ácidos<sup>[2]</sup>. En este contexto, la arquitectura de los poros, la concentración y fortaleza de los sitios ácidos son factores importantes, directamente relacionados con el rendimiento catalítico en muchas de las reacciones de interés, como es el caso de la deshidratación de sorbitol a isosorbida<sup>[4]</sup>. Es por ello que la síntesis de estructuras porosas tridimensional (3-D), como la que presenta la sílice mesoporosa KIT-6, resulta ser clave para facilitar la funcionalización de su superficie con grupos sulfónicos. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades catalíticas de una sílice KIT6 conteniendo diferentes cantidades de circonio, así como la influencia de su posterior sulfatación, en la deshidratación de sorbitol.

### 2. Experimental

Se han llevado a cabo modificaciones en la síntesis de KIT-6 como catalizador sólido mesoporoso, donde se ha variado la relación molar Si/Zr empleando como precursores TEOS e isopropóxido de circonio, en presencia de un tensoactivo, Pluronic P123, como agente director estructurante, en medio ácido. Esta disolución se ha sometido a diferentes tratamientos para facilitar la formación del esqueleto inorgánico. El tensoactivo se ha eliminado mediante calcinación. Con objeto de modular la acidez superficial, se han realizado diferentes tratamientos de sulfatación: i) sumergiendo el catalizador dopado con circonio en una disolución de ácido sulfúrico concentrado, con agitación durante 3 horas, ii) impregnación a volumen incipiente del catalizador dopado con circonio con ácido sulfúrico y iii) impregnación de la sílice KIT-6 con una disolución de sulfato de circonio estudiando la influencia de la temperatura de calcinación. Los catalizadores obtenidos se han caracterizado mediante DRX, SEM-EDS, adsorción de N<sub>2</sub>, XPS y desorción termoprogramada de amoníaco, para establecer relaciones estructura-actividad catalítica. Estos catalizadores sólidos ácidos se han evaluado en la deshidratación de sorbitol a isosorbida en un reactor *batch*, en medio fundido, a diferentes tiempos y temperaturas de reacción. El sorbitol remanente y los productos de reacción se han analizado mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

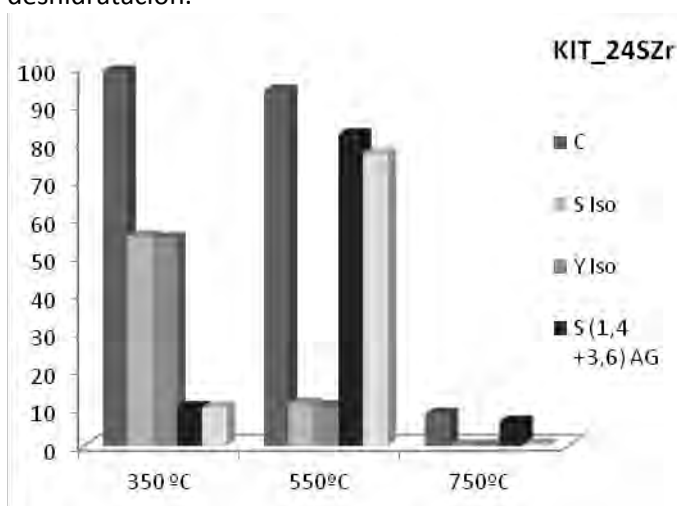
### 3. Resultados y discusión.

La presencia de grupos sulfatos superficiales en los catalizadores es indispensable para llevar a cabo la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida, a 175°C, lográndose conversiones completas y rendimientos a isosorbida entre 55-58% (Figura 1).



**Figura 1.** Deshidratación de sorbitol con KIT\_Zr con distintas cargas de circonio y KIT-Zr sulfatado, obtenido mediante impregnación con ácido sulfúrico a 175°C, durante 3 horas y 100 mg de catalizador.

Este hecho corrobora la necesidad de los sitios ácidos de tipo Brönsted para catalizar este proceso de deshidratación.



Sin embargo, el estudio de la influencia de la temperatura de calcinación de los catalizadores KIT-6 tratados con sulfato de circonio revela una mayor estabilidad de los sitios ácidos, alcanzando rendimientos en isosorbida a tan solo 140°C, después de calentar el catalizador a 350°C (Figura 2). Este comportamiento se puede explicar por su elevada área superficial y acidez de Brönsted.

Los tiempos de hidrólisis y envejecimiento en la síntesis de estos catalizadores son claves para modular las propiedades texturales, observándose un aumento del diámetro de poro al extender el tratamiento hidrotermal a 48 h.

**Figura 2.** Deshidratación de sorbitol con KIT\_SZr, obtenido mediante impregnación a volumen incipiente con sulfato de circonio a 140°C, durante 3 horas y 100 mg catalizador.

#### 4. Conclusiones

Los datos de caracterización físico-química y los resultados catalíticos indican que la incorporación de circonio reduce la microporosidad, pero la presencia de sitios ácidos de Brönsted permite alcanzar altas selectividades a isosorbida. Además, se observan variaciones en las propiedades texturales al modificar los tiempos de hidrólisis y envejecimiento. Es posible alcanzar un rendimiento del 52% en isosorbida con catalizadores impregnados a volumen incipiente, a 140 h y después de sólo 3 h de tiempo de reacción.

#### Referencias

1. J. H. Clark, D. J. Macquarrie, Chem. Commun., (1998), 853-860.
2. M. Rat, M. H.Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, Micropor Mesopor Mat., (2008), 26-31.
3. L. Wang, L. Zhang, H. Li, Y. Ma, R. Zhang, Compos Part B-Eng, 156 (2019) 88-94
4. D. Yuan, N. Zhao, Y. Wang, K. Xuan, F. Li, Y. Pu, F. Wang, L. Li, F. Xiao, Appl Catal B-Environ., 240 (2019) 182-192.

Córdoba, 24 - 26 June 2019

F.05

## **Pd over Co functionalized SBA-15 as an active magnetic catalyst for low temperature solventless additive-base-free selective oxidation of Benzyl alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen at atmospheric pressure**

Yingying LI<sup>a</sup>, Levana Bernadetta<sup>b</sup>, Frank Leung-Yuk LAM<sup>a\*</sup> and Xijun HU<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay Kowloon, Hong Kong SAR, China

<sup>b</sup> Department of Life Sciences and Technology, Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganehsa 10, Bandung 40132, Indonesia

### **1. Introduction**

Benzaldehyde (BzH), the simplest aromatic aldehyde, exists in nature sources ([almonds](#), [apricots](#), [apples](#), [cherry kernels](#), etc.) and is widely used in the pharmaceutical, dyestuffs, perfumery, and agrochemical industries[1]. The market demand for benzaldehyde increases 7% per year and is expected to reach about 30kt till 2015[2]. Industrially, BzH is produced mainly via two ways: (1) hydrolysis of benzyl chloride and (2) oxidation of toluene[3, 4]. However, the former approach causes the chlorine contamination problem while the latter requires high temperature (500°C) that leads to poor selectivity. This manuscript addresses a facile approach, named as a ball milling method, for fabrication of the palladium doped catalyst onto the Co-functionalized SBA-15 (CoMagSBA). It has been synthesized as the greener heterogeneous catalysts for solvent-free selective oxidation of BzOH to BzH by molecular oxygen oxidant at 70-90°C.

### **2. Experimental**

A total of 0.5 g preformed solid SBA-15 silica support has been grounded with a certain amount of solid  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in a RETSCH PM-100 planetary ball milling machine using 25 pieces of 10-mm marbles in a 125-mL stainless steel vessel. The ball milling duration was 30 min at 350 rpm. The as-synthesized nanocomposite was then dried at 100°C for 12 hr and slowly heated up to 300°C under air (1°C/min) and kept for 6 hr. The resulting magnetic nanomaterials were denoted as 30CoMagSBA (30 wt.% of Co), 23CoMagSBA (23 wt.% of Co), 17CoMagSBA (17 wt.% of Co), and 12 CoMagSBA (12 wt.% of Co). Liquid phase oxidation of BzOH by molecular oxygen was conducted in a three-neck flask (10 mL) equipped with a magnetic stirring and a reflux condenser, which was placed in an oil bath. For each experiment, a total of 0.05 g catalyst was added into 10 mL BzOH (99.99%) with continuous oxygen bubbling (controlled by a glass rotameter) at the decided temperature and atmospheric pressure.

### **3. Results and Discussion**

In Figure 1, catalysts 3Pd/17CoMagSBA and 4Pd/17CoMagSBA showed much faster conversion rates. 4 wt.% of Pd was better than 3 wt.% of Pd, thus, 4 wt.% of Pd was chosen as the optimized loading value for Pd. Cobalt could dramatically boost the catalytic activity of Pd under the selected milder condition (compared to the performance in the literature [5]) within an appropriate content, this promotion behaviour was also found in the literature by Hronec [6]. If the content was excess, the Co was found to have inhibiting effect in the catalysis process. Meanwhile, Co could suppress the formation and irreversible absorption of by-product [7], thus showing good selectivity. When applying the catalyst in practice, the stability of the catalysts is an essential factor that should be taken into consideration. In this three-phase system with  $\text{O}_2$  gas as the oxidant, active components could have the possibility to leach into the liquid mixture or to be oxidized by  $\text{O}_2$  gas and changed their chemical states. Thus, leading to the catalyst deactivation or in worst case forming another homogenous catalysis process. The recycling test of 4Pd/17CoMagSBA catalyst was studied: the catalyst was

recovered from the mixture by simple magnetic separation and washing and re-used in a subsequent new catalytic run without any other regeneration. The conversions and selectivity were analyzed after each run and the recycle- ability was test for total 5 cycles. This recycling test verified that the catalyst was chemically stable for a long-term use. This simple magnetic separation method without any regeneration was enough for reusing the catalysts.

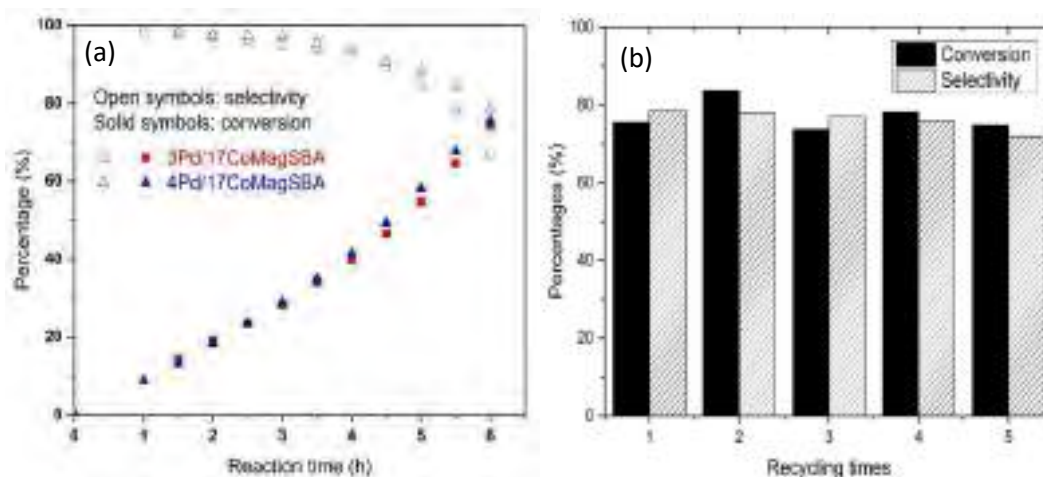


Figure 1 (a) The performance of prepared catalysts: 3Pd/17CoMagSBA and 4Pd/17CoMagSBA (under 90 ° oxygen flow rate: 75 cm<sup>3</sup>/min, stirring rate: 1000 rpm); (b) Durability test of the developed catalysts of 4Pd/17CoMagSBA (under 90°C, oxygen flow rate: 75 cm<sup>3</sup>/min, stirring rate: 1000 rpm).

#### 4. Conclusions

Pd nanoparticles provided active sites for the catalysis and were indispensable, while Co nanoparticles had the promotional effect to furtherance the catalysis even though it could not catalyze the reaction by itself. Too much Pd could lead to larger particle sizes and too low Pd could not provide enough active sites. As for Co, high content of it could depress the reaction, while the low content could not promote the catalysis sufficiently. Furthermore, the catalyst was recycled by magnetic separation and reused without any regeneration needed. After 5 runs it still exhibited good stability for long-term use.

#### References

1. Y. Yu, B. Lu, X. Wang, J. Zhao, X. Wang, Q. Cai, Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide by biphasic catalysis, *Chemical Engineering Journal*, 162 (2010) 738-742.
2. Z.Z. Zhang Feng, Yan Jiujuan, Wu Xiankun, Meng Weiming, Method for preparing benzaldehyde from methylbenzene with high selectivity, Google Patents, 2013.
3. V.R. Choudhary, P.A. Chaudhari, V.S. Narkhede, Solvent-free liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by molecular oxygen using non-noble transition metal containing hydrotalcite-like solid catalysts, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 171-175.
4. A. Martin, U. Bentrup, A. Brückner, B. Lücke, Catalytic performance of vanadyl pyrophosphate in the partial oxidation of toluene to benzaldehyde, *Catalysis letters*, 59 (1999) 61-65.
5. C.Y. Ma, J. Cheng, H.L. Wang, Q. Hu, H. Tian, C. He, Z.P. Hao, Characteristics of Au/HMS catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde, *Catalysis Today*, 158 (2010) 246-251.
6. [45] M. Hronec, Z. Cvengrošová, J. Kizlink, Competitive oxidation of alcohols in aqueous phase using Pd/C catalyst, *Journal of Molecular Catalysis*, 83 (1993) 75-82
7. T. Mallat, Z. Bodnar, P. Hug, A. Baiker, Selective Oxidation of Cinnamyl Alcohol to Cinnamaldehyde with Air over Bi-Pt/Alumina Catalysts, *Journal of Catalysis*, 153 (1995) 131-143.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.06

## Optimización del catalizador $\text{BaMnO}_3$ para la oxidación de carbonilla en condiciones GDI

Verónica Torregrosa-Rivero, Vicente Albaladejo-Fuentes, M<sup>a</sup> Salvadora Sánchez-Adsuar, M<sup>a</sup> José Illán-Gómez\*

<sup>1</sup> Materiales Carbonosos y Medio Ambiente, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España  
\*illan@ua.es

### 1. Introducción

Las perovskitas son óxidos mixtos ( $\text{ABO}_3$ ) que están siendo muy estudiados para sus aplicaciones en catálisis heterogénea, debido a: i) su facilidad de síntesis, ii) la versatilidad en la modulación de sus propiedades<sup>1</sup> por la posibilidad de sustituir/dopar su estructura, iii) su elevada estabilidad térmica, y iv) su menor coste respecto a los catalizadores basados en metales nobles. En un estudio previo de la serie de catalizadores  $\text{BaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  se concluyó que la sustitución parcial de Mn por Cu no incrementaba la actividad catalítica para la oxidación de carbonilla en condiciones GDI<sup>2</sup>. El objetivo de este trabajo es utilizar nuevas estrategias de síntesis<sup>3</sup> para optimizar las propiedades de la perovskita  $\text{BaMnO}_3$ .

### 2. Experimental

Para la síntesis de la perovskita  $\text{BaMnO}_3$  se han utilizado tres métodos. 1) *Síntesis sol-gel (BM)*: en el que los precursores (acetato de bario (Ba), nitrato de manganeso en relación molar 1:1) se adicionaron a una disolución acuosa de ácido cítrico (AC) 1M a 60°C y pH 8.5 (2:1, AC:Ba), que se mantuvo a 65°C durante 5 h, y, después, el sólido se secó a 90°C (48h) y, finalmente, se calcinó a 850°C en aire (6h). 2) *Síntesis sol-gel empleando negro de carbón como plantilla sólida (BM-C600, BM-C700, BM-C850)*: en el procedimiento sol-gel descrito, se incorpora negro de carbón (Vulcan XC-72R, 30 nm, Cabot) en relación 1:1 en peso respecto a la cantidad teórica de perovskita y se calina a 600°C, 700°C y 850°C. 3) *Síntesis hidrotermal (BM-H)*: en el que, en 10 mL de agua destilada, se disolvieron los precursores ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ), se saturó la disolución con KOH y se traspasó a un autoclave que se mantuvo a 90°C (72 h) y, después, el sólido resultante se filtró y lavó (con  $\text{HNO}_3$  (2%, v/v)), se secó a 90°C (12 h) y se calcinó a 600°C (6 h). Los sólidos sintetizados se caracterizaron mediante DRX, adsorción de  $\text{N}_2$ , XPS, DTP- $\text{O}_2$  y RTP- $\text{H}_2$ . La actividad para la oxidación de carbonilla (PRINTEX-U) en las condiciones más restrictivas de un motor GDI (ausencia de oxígeno), se determinó mediante oxidación a temperatura programada (OTP) en atmósfera de helio.

### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de los óxidos mixtos sintetizados que indican que con los tres métodos de síntesis se obtiene la perovskita  $\text{BaMnO}_3$  hexagonal. Las perovskitas calcinadas a menor temperatura (BM-H, BM-C600 y BM-C700) presentan carbonato de bario como fase minoritaria, mientras que en la calcinada a la temperatura más elevada, BM-C850, existe óxido de manganeso (IV) y, finalmente, en BM y BM-C700, aparece también un óxido mixto de Ba y Mn.

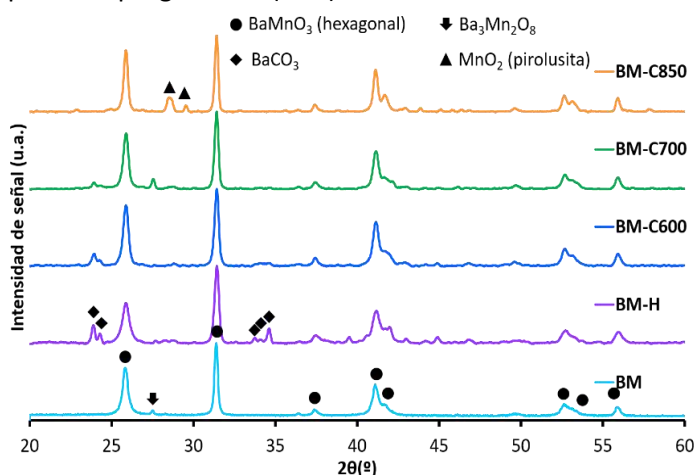


Figura 1. Difractogramas de Rayos X

A partir de los resultados de XPS se han calculado las relaciones Mn(IV)/Mn(III) y  $O_{red}/(Ba+Mn)$  en superficie que se presentan en la Tabla 1. En todos los catalizadores, el Mn(III) es el estado de oxidación mayoritario en superficie, excepto para BM-C850 que presenta igual proporción de ambos estados de oxidación. Considerando que el valor nominal de la relación  $O_{red}/(Ba+Mn)$  es 1.5, se deduce que, a excepción de BM (sintetizada por el método sol-gel), todas las perovskitas presentan vacantes de oxígeno en superficie generadas para compensar la deficiencia de carga positiva debido a la presencia de Mn(III).

Tabla 1. Relaciones XPS

	$O_{red}/(Ba+Mn)$	Mn(IV)/Mn(III)
BM	1.5	0.7
BM-H	1.1	0.6
BM-C600	1.3	0.6
BM-C700	1.1	0.6
BM-C850	1.0	0.9

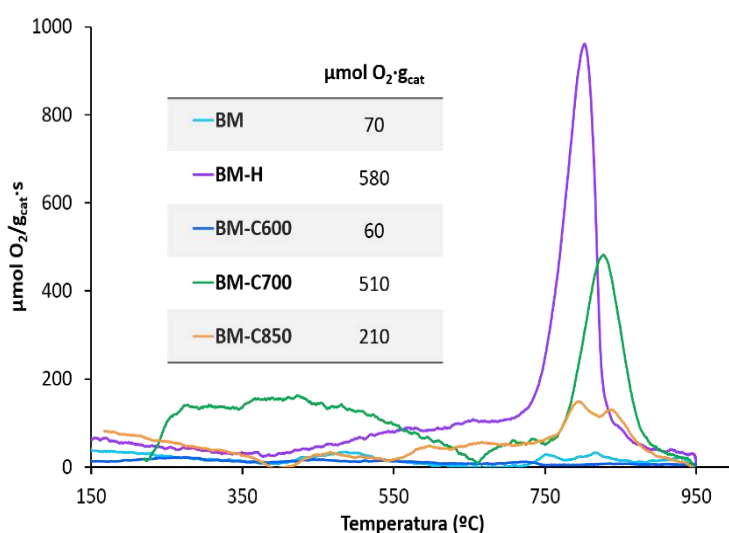


Figura 2. Perfiles de desorción a temperatura programada de oxígeno

En la Figura 2 se muestran los perfiles de desorción a temperatura programada de oxígeno. En todos los catalizadores se observa la desorción de oxígeno tipo  $\beta$  procedente del oxígeno de red (debido a la presencia de vacantes de oxígeno y de la reducción del par Mn(IV)/Mn(III)) y relacionado con la movilidad de oxígeno<sup>4</sup>. La perovskita BM-H es la que libera mayor cantidad de oxígeno de alta temperatura, mientras que la perovskita BM-C700 permite obtener un óxido mixto que libera, además, oxígeno a menor temperatura (denominado oxígeno  $\alpha$  y  $\alpha'$ ). Los experimentos de oxidación de carbonilla en las condiciones GDI más restrictivas (0%

$O_2/He$ ) revelan que todos los catalizadores incrementan la oxidación de carbonilla, siendo el catalizador BM-C850, con mayor proporción de vacantes de oxígeno en superficie y de Mn(IV) (Tabla 1,) el más activo.

#### 4. Conclusiones

Se puede concluir que: i) con los tres métodos de síntesis se obtiene la perovskita  $BaMnO_3$  hexagonal como fase mayoritaria; ii) el método de síntesis no afecta a la proporción Mn(IV)/Mn(III), excepto para BM-C850, pero determina la proporción de vacantes de oxígeno en superficie y la movilidad del oxígeno de red y iii) todas las perovskitas son activas para catalizar la oxidación de carbonilla en las condiciones GDI más restrictivas (0%  $O_2/He$ ), siendo la perovskita BM-C850, con mayor proporción de vacantes de oxígeno en superficie y de Mn(IV), la más activa.

**Agradecimientos** .Los autores agradecen la financiación económica al MINECO, a la Generalitat Valenciana y a la UE (CTQ2015-64801-R, PROMETEOII/2018/076 y Fondos FEDER). Verónica Torregrosa-Rivero agradece a la Generalitat Valenciana por su ayuda predoctoral (ACIF/2017/221).

#### Referencias

1. S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari Chem. Rev. 114 (2014) 10292-10368
2. V. Torregrosa-Rivero, V. Albaladejo-Fuentes, M.S. Sánchez-Adsuar, M.J. Illán-Gómez, III JOVEN SECAT (2018) 78 ISBN: 978-84-09-03041-5
3. M. Bonne, D. Sellam, J.P. Dacquin, A.F. Lee, K. Wilson, L. Olivi, A. Cognigni, P. Marécot, S. Royer, D. Duprez, Chem. Commun. 47 (2011) 1509–1511
4. J. W.Y. Hernández, M.N. Tsampas, C. Zhao, A. Boreave, F. Bosselet, P. Vernoux . Appl. Catal. B Environ (2018) 226 202–212

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.07

## Eliminación catalítica de oxoaniones clorados en agua

J. L. Cerrillo<sup>1,\*</sup>, F. Rey<sup>1</sup>, E. Palomares<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología Química (Universitat Politècnica de València -Consejo Superior de Investigaciones Científicas)  
Av/ de los naranjos s/n 46022 Valencia, España

\*jlcerol@itq.upv.es

### 1. Introducción

La cloración es el método de desinfección más empleado en el mundo para tratamientos de agua, empleándose hipoclorito sódico o dióxido de cloro entre otros. Este uso globalizado es debido a su disponibilidad, bajo coste y elevada eficacia frente a un amplio espectro de patógenos<sup>1</sup>. Sin embargo, subproductos de desinfección como los cloratos y los cloritos son potencialmente peligrosos para la salud humana y el medio ambiente. Específicamente entre el 50 y el 70% de los subproductos formados en la desinfección son  $\text{ClO}_2^-$  cuando se emplea el  $\text{ClO}_2$ , mientras que cuando se emplea  $\text{NaClO}$  la concentración de  $\text{ClO}_3^-$  aumenta notablemente<sup>2</sup>, siendo 700 ppb el límite en agua potable para cada uno de estos oxoaniones.

Por otro lado, el otro oxoanión de cloro muy soluble en agua y altamente tóxico debido a su interacción con la tiroides, es el perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ). Este oxoanión se presenta en el agua debido a su utilización en pirotecnia, explosivos y sobre todo, como fertilizante, encontrándose trazas incluso en leche y vegetales, siendo la concentración legal máxima en agua potable de 24,5 ppb<sup>3</sup>.

Debido a esto, la búsqueda de nuevos tratamientos y procesos efectivos para la eliminación de estos oxoaniones es totalmente necesaria. Así pues, diversas investigaciones han aplicado tanto tratamientos físicos, como biológicos y químicos para eliminar estos contaminantes. En particular los procesos de adsorción empleando GAC son los más efectivos<sup>1</sup>, mientras que los tratamientos catalíticos usando compuestos de Ru, Rh, Pd y Pt o catalizadores de Ir, Rh, Ru o Re soportados no ofrecen muy buenos resultados ya que precisan de grandes cantidades de catalizador y elevadas temperaturas<sup>4,5</sup>, lo que no es factible para tratar grandes volúmenes de agua contaminada.

El presente trabajo presenta un estudio para la eliminación de oxoaniones clorados empleando catalizadores de Pd y Pt soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basado en la reducción catalítica de los oxoaniones contaminantes utilizando hidrógeno como agente reductor, trabajando a temperatura ambiente y presión atmosférica, obteniendo cloruro como producto de reacción.

### 2. Experimental

Los catalizadores empleados se basan en alúmina de elevada área superficial donde se depositó 5% y 2,5% en peso de Pd o Pt mediante impregnación húmeda en rotavapor. Una vez impregnados y lavados exhaustivamente, los catalizadores fueron calcinados a 550 °C y reducidos durante 4 horas a 200 °C, consiguiendo las especies catalíticamente activas. Posteriormente, los catalizadores fueron caracterizados mediante DRX, FESEM, EDS, área BET, ICP-AES, entre otras técnicas, mostrando sus propiedades físicas y químicas principales. Finalmente, las reacciones se llevaron a cabo en presencia de 1 g de catalizador en un reactor discontinuo de tanque agitado con un difusor de  $\text{H}_2$  incorporado (flujo de 250 mL  $\text{H}_2$ /min). Todos los estudios se realizaron a presión atmosférica y 25 °C, empleando 600 mL de agua conteniendo 100 ppm del oxoanión de cloro a eliminar.

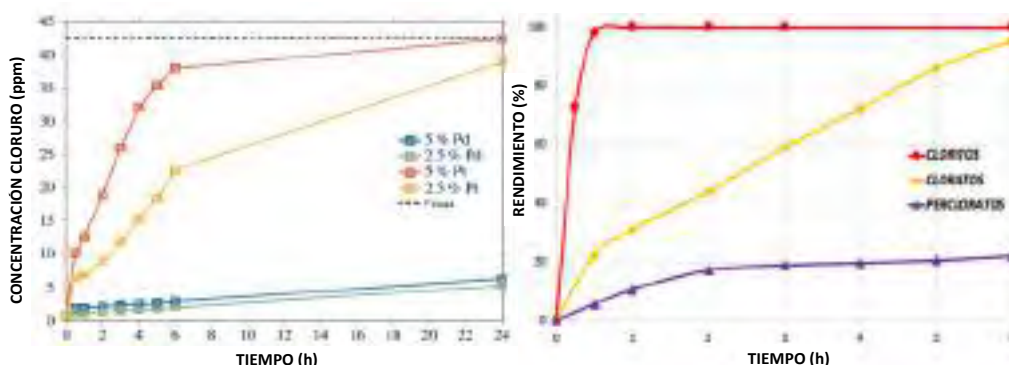
### 3. Resultados y discusión

El estudio mediante DRX de los catalizadores tras las diferentes etapas de preparación evidenció la evolución de las especies de Pd y Pt hasta alcanzar las especies metálicas o reducidas, aquellas con actividad



catalítica en la reacción de estudio. Por otro lado, los estudios ICP-AES mostraron un contenido en metal (Pd o Pt) muy cercano al esperado. Además, los resultados de composición química obtenidos mediante EDS obtenidos fueron muy similares a los de ICP-AES demostrando una distribución homogénea del metal sobre el soporte, así como una evidencia de la adecuada preparación de los catalizadores. Asimismo, las imágenes de FESEM obtenidas mostraron tamaños y morfologías muy similares antes y después de la incorporación de Pd o Pt, otra prueba de la estabilidad de estos materiales.

Inicialmente se realizaron ensayos no catalíticos para la eliminación de los tres oxoaniones. Mientras que  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{ClO}_3^-$  no mostraron conversiones mayores del 3% tras 6 horas, la reacción no catalizada de eliminación de  $\text{ClO}_2^-$  alcanzó una conversión superior al 80% tras 5 horas de reacción. Por otro lado, los catalizadores 5%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 5%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraron un comportamiento muy similar en la reacción de eliminación de  $\text{ClO}_2^-$ , alcanzando rendimientos a  $\text{Cl}^-$  del 100% solamente tras 30 minutos de reacción. Sin embargo, al estudiar la eliminación de  $\text{ClO}_3^-$ , se observó que el catalizador de Pt presenta una actividad superior a la del catalizador de Pd, consiguiendo un rendimiento a cloruro del 100% tras 6 horas (**Figura 1-izq.**). Además, se demostró que un mayor contenido en metal mejora la actividad catalítica. Por último, utilizando los catalizadores más cargados (5%) se estudió la eliminación de  $\text{ClO}_4^-$  bajo las mismas condiciones de reacción. Los resultados obtenidos demostraron, de nuevo, una mayor eficacia cuando se empleó el catalizador 5%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  obteniendo rendimientos a cloruro de casi el 25% tras 6 horas de reacción. La **figura 1-dcha.** muestra una comparativa de la eliminación de los tres contaminantes bajo las mismas condiciones de reacción empleando el catalizador más efectivo en todos los casos, 5%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , observándose claras diferencias según el oxoanión tratado. Como se puede observar el  $\text{ClO}_4^-$  es el más difícil de eliminar, debido probablemente a su mayor estabilidad.



**Figura 1.** A la izquierda, avance de la reacción de eliminación de  $\text{ClO}_3^-$  con 4 catalizadores distintos. A la derecha, rendimiento a cloruro de las tres reacciones con distinto oxoanión a eliminar empleando el catalizador 5%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4. Conclusiones

Es posible la eliminación de oxoaniones de cloro en aguas mediante su reducción catalítica a cloruros empleando  $\text{H}_2$  como agente reductor y catalizadores de Pd y Pt sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a temperatura ambiente y presión atmosférica. Es este un proceso sostenible sin formación de subproductos, pero que presenta distinta eficacia dependiendo el oxoanión tratado. En todos los estudios los catalizadores basados en Pt presentan una mayor eficacia que los basados en Pd, pero además, la actividad de los mismos depende del oxoanión tratado, siendo más difícil de eliminar aquellos oxoaniones con mayor cantidad de oxígeno en su composición (facilidad de eliminación:  $\text{ClO}_2^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ ) debido a la mayor estabilidad en agua de estos contaminantes oxoclorados.

#### Referencias

1. B. Jung, R. Sivasubramanian, B. Batchelor, A. Abdel-Wahab, Int. J. Environ. Sci. Technol. 14 (2017) 123–134
2. E. Righi, P. Bechtold, D. Tortorici, P. Lauriola, E. Calzolari, et al., Environmental research 116 (2012) 66-73
3. W. Luo, K. Sasaki, T. Hirajima, Applied clay science 114 (2015) 212-220
4. L. Kuznetsova, N. Kuznetsova, S. Koscheev, V. Zaikovskii, A. Lisitsyn, et al., Applied Catalysis A 427-428 (2012) 8-15
5. K. D. Hurley, J. R. Shapley, Environ Sci Technol 41 (2007) 2044-2049

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.08

## Evaluación de la reactividad del oxígeno de red en óxidos de ceria-praseodimia para su utilización como catalizadores de la combustión de carbonilla en GPFs

J.C. Martínez Munuera<sup>1</sup>, M. Zoccoli<sup>1,2</sup>, J. Giménez Mañogil<sup>1</sup>, A. García García<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig (Alicante), España

<sup>2</sup>Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, Milano, Italia

\*Autor principal: a.garcia@ua.es

### 1. Introducción

La cuota de motores de gasolina basada en la tecnología de Inyección Directa (GDi) está rápidamente creciendo debido a sus bajas emisiones de CO<sub>2</sub>. Una de las desventajas de estos motores de última generación es su significativa mayor emisión de partículas comparada con los motores de gasolina convencionales. Los filtros de partículas de gasolina (GPFs) son una solución con gran potencial para adecuarse a la regulación EU6c en materia de número de partículas. Para un control firme durante la conducción del vehículo, esta tecnología sería especialmente interesante, pues permitiría una oxidación pasiva de la carbonilla acumulada, asistida por el catalizador adecuado<sup>1</sup>. Dado que los motores GDi operan estequiométricamente, (o con oxígeno disponible solo durante cortos pulsos), bajo condiciones de operación normales no hay NO<sub>x</sub> disponible. Con respecto a esto, se han llevado a cabo muchos esfuerzos para desarrollar formulaciones de catalizadores efectivos para oxidar carbonilla en condiciones deficitarias en oxígeno<sup>2</sup>. Los catalizadores basados en ceria (CeO<sub>2</sub>) tienen el potencial para mejorar dicha actividad catalítica, respecto a catalizadores convencionales basados en metales nobles, debido a su facilidad de suministro de oxígeno activo a la superficie de la carbonilla. En esta contribución, se han sintetizado óxidos mixtos de ceria-praseodimia, (ya que este tipo de materiales promueve tanto la desorción de oxígeno a baja temperatura como la creación y estabilización de vacantes de oxígeno respecto a la ceria pura), para dilucidar la capacidad de liberación de oxígeno de la red promovida por el dopado con praseodimio. La evolución del oxígeno de los catalizadores fue examinada en atmósfera inerte en un amplio rango de temperaturas. Así se ha explorado la viabilidad y la extensión de la combustión de la carbonilla motivada por la reactividad de dicho oxígeno de red.

### 2. Experimental

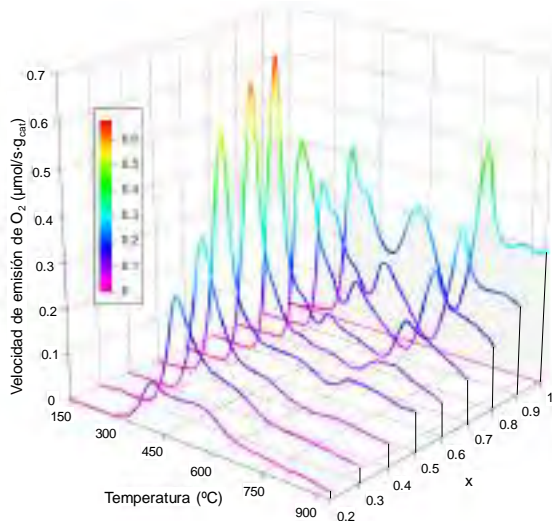
Para este estudio, se han preparado un conjunto de óxidos mixtos Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (donde x se extiende desde 0,2 hasta 1) mediante dos métodos convencionales (co-precipitación y mezcla íntima de los precursores metálicos). Los sólidos obtenidos fueron calcinados durante 1 hora a 500°C. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados en términos de propiedades texturales y estructurales. La capacidad de liberación de oxígeno de la red fue evaluada mediante desorción a temperatura programada. El catalizador (20mg) fue puesto en un cubilete en una balanza termogravimétrica acoplada a un espectrómetro de masas. Tras un tratamiento a 150°C durante 60 minutos, la muestra fue calentada a 10°C/min hasta los 940°C en atmósfera de helio (100mL/min). La actividad de combustión de carbonilla fue evaluada bajo las mismas condiciones experimentales empleando una relación catalizador/carbonilla de 20/1. La carbonilla empleada, Printex-U, y los correspondientes catalizadores fueron mezclados tanto en el modo de contacto *loose* como en *tight*.

### 3. Resultados y discusión

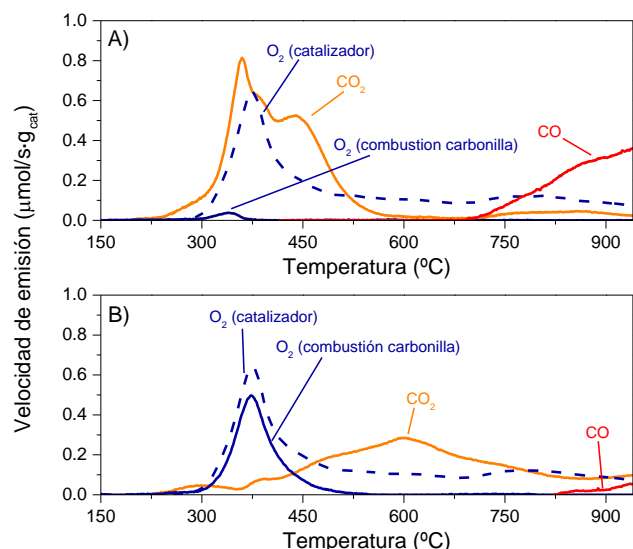
Con el fin de profundizar en el análisis de la labilidad de las especies oxigenadas y en su correspondiente cuantificación, bajo condiciones que representan la situación menos favorable encontrada en los gases de

escape en los motores GDi (ausencia de  $O_2$  y  $NO_x$ ), la gráfica 3D de la Figura 1 muestra los perfiles de emisión de  $O_2$  en atmósfera inerte frente a la temperatura, lo que refleja el impacto gradual del incremento del contenido en praseodimio. Por motivos de brevedad, solo se han incluido los catalizadores preparados por el método de mezcla íntima. Es interesante remarcar que a pesar de la simplicidad del método de preparación y la moderada área superficial obtenida (desde 6 hasta  $47\text{m}^2/\text{g}$ ), el oxígeno de red empieza a emitirse en atmósfera inerte a muy bajas temperaturas ( $300^\circ\text{C}$ ), produciendo perfiles muy complejos cuyos picos a baja temperatura llegan a ser más estrechos en función del contenido del dopante (hasta la composición  $Ce_{0,3}Pr_{0,7}O_{2-\delta}$ ). La cantidad total de oxígeno emitido se incrementa con el contenido en praseodimio (alcanzando valores elevados, desde 204 hasta  $1054\mu\text{mol } O_2/\text{g}_{\text{cat}}$ , comparados con otras familias de óxidos estudiadas, tales como las perovskitas<sup>2</sup>), lo cual puede ser explicado en base a un amplio rango de no estequiometría que pueden adoptar estos óxidos mixtos.

La Figura 2 ilustra, de manera representativa como la eficiencia de las especies de oxígeno para oxidar la carbonilla depende del modo de contacto y de la temperatura. A partir de  $300^\circ\text{C}$ , en el modo *loose contact*, solo una fracción del oxígeno emitido en atmósfera inerte (línea discontinua) es capaz de oxidar la carbonilla a  $CO_2$ . Por el contrario, a partir de  $500^\circ\text{C}$ , ya no se observa  $O_2$  "slip" en el test de combustión de carbonilla. El conjunto de experimentos realizados proporciona evidencias suficientes para demostrar que en condiciones más severas de combustión (tanto en el modo de *loose contact* a partir de  $500^\circ\text{C}$ , como en todo el intervalo analizado en condiciones *tight contact*), la carbonilla actúa como una "fuerza impulsora" y se transfiere directamente el oxígeno de red a la superficie de la misma. 14,9% y 25,4% son los porcentajes de la carbonilla oxidada por el catalizador en el modo de contacto *loose* y *tight*, respectivamente. La comparativa con la reacción no catalizada con 1000 ppm de  $O_2/\text{He}$  (perfiles no mostrados), que presenta una temperatura de inicio de emisión de  $CO_x$  alrededor de unos  $500^\circ\text{C}$ , proporciona evidencias adicionales de la elevada reactividad del oxígeno de red en estos catalizadores.



**Figura 1.** Perfiles de emisión de  $O_2$  para los catalizadores investigados ( $x$  = contenido molar de Ce en  $Ce_xPr_{1-x}O_2$ ).



**Figura 2.** Actividad de la combustión de la carbonilla para el catalizador  $Ce_{0,4}Pr_{0,6}O_2$  en el modo de contacto: A) *loose*; y B) *tight*.

#### 4. Conclusiones

Se ha evidenciado la capacidad del oxígeno de red para oxidar la carbonilla en atmósfera inerte en el modo de contacto débil (*loose*). Adicionalmente, en ciertas condiciones de reacción más severas, el propio oxígeno de red se transfiere de manera directa a la superficie de la carbonilla, oxidándola de manera muy efectiva.

#### Referencias

1. P. Nicolin, D. Rose, F. Kunath, T. Boger, *SAE Technical Paper* (2015) 2015-01-1048.
2. W.Y. Hernández, D. López-González, S. Ntais, C. Zhao, A. Boréave, P. Vernoux, *Appl. Catal. B* 226 (2018) 202-212.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.09

## Oxidación catalítica de CO empleando catalizadores basados en nanoclusters metálicos soportados sobre zeolita

I. López-Hernández<sup>1</sup>, C. García<sup>2</sup>, V. Truttmann<sup>2</sup>, S. Pollitt<sup>2</sup>, N. Barrabés<sup>2\*</sup>, G. Rupprechter<sup>2</sup>, F. Rey<sup>1</sup>, A. E. Palomares<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Valencia, España

<sup>2</sup> Institute of Materials Chemistry, Technical University Vienna, Viena, Austria

\*Autor principal: [apalomar@iqn.upv.es](mailto:apalomar@iqn.upv.es)

### 1. Introducción

Durante las últimas décadas, han aparecido numerosas investigaciones sobre el control, la reducción y la eliminación de contaminantes atmosféricos debido a la creciente preocupación por el aumento de sus emisiones. Entre estos contaminantes se encuentra el monóxido de carbono, que es un gas incoloro, inodoro y altamente tóxico, siendo uno de los contaminantes más peligrosos tanto para el ser humano, como para el medioambiente<sup>1</sup>. Sus emisiones provienen principalmente del transporte y de las actividades industriales. Una de las técnicas más efectivas para la eliminación de este contaminante es la oxidación catalítica<sup>2</sup>. Entre los diversos catalizadores que han sido desarrollados para esta reacción, se ha descrito el uso de catalizadores de oro y plata soportados, como materiales muy activos. Sin embargo, existen numerosos factores que pueden afectar significativamente a la actividad de estos catalizadores como por ejemplo, el tamaño de las partículas, el estado de oxidación del metal, la naturaleza del soporte y el pretratamiento<sup>2,3</sup>. Este trabajo se centra en el estudio de las propiedades físico-químicas y catalíticas de catalizadores basados en nanoclusters mono- y bimetálicos (oro y/o plata) soportados sobre zeolita ITQ-2 para la oxidación del CO. Además, se ha investigado la influencia del pretratamiento, de la composición de los nanoclusters y del tipo de soporte en la actividad catalítica de los materiales preparados.

### 2. Experimental

Se sintetizaron, separaron y caracterizaron nanoclusters mono- y bimetálicos de Au y/o Ag siguiendo procedimientos ya descritos<sup>4,5</sup>. Los soportes utilizados fueron la zeolita deslaminada ITQ-2, con relación Si/Al=10 y la zeolita ITQ-2 pura sílice (PS). Los nanoclusters se inmovilizaron en las zeolitas siguiendo diversos protocolos<sup>4,5</sup> con el fin de tener un 1 % en peso de metal en el catalizador. Los catalizadores preparados fueron caracterizados por UV-Vis, FTIR, RMN, XRD, HRTEM, XPS y XAFS *in situ*. La activación de los catalizadores se realizó mediante dos pretratamientos: O<sub>2</sub> (150°C durante 1 hora) o H<sub>2</sub> (150°C durante 2 horas). Después de cada pretratamiento, se estudió la actividad de la oxidación de CO en un reactor de cuarzo de lecho fijo a presión atmosférica, empleándose 250 mg de catalizador y un flujo de 500 mL·min<sup>-1</sup>, lo que supone una velocidad espacial (GSHV) de 120000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. La composición de la mezcla de gases empleada fue la siguiente: 0.5% CO, 4% O<sub>2</sub> y el resto N<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> formado se analizó por espectroscopía infrarroja.

### 3. Resultados y discusión

Se prepararon 3 tipos de catalizadores basados en nanoclusters con 25 átomos de plata, Ag<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>, 25 átomos de oro, Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> y 25 átomos de oro-plata, Ag<sub>x</sub>Au<sub>25-x</sub>(SR)<sub>18</sub>, soportados sobre dos zeolitas ITQ-2 con diferentes relaciones Si/Al. En primer lugar, se estudió la influencia del tipo de activación del material en su actividad catalítica. Se observó que para los catalizadores de plata, tanto el catalizador activado con O<sub>2</sub> como con H<sub>2</sub>, mejoraba la actividad con respecto a una reacción sin catalizador. Sin embargo, la

activación con  $H_2$  da lugar a una actividad catalítica mayor, lo que indica que aunque ambas especies de plata son activas en reacción, las especies más reducidas son las que presentan una mayor actividad. En la Figura 1 se muestran estos resultados y se comparan con los obtenidos con el soporte. Tal como se observa, aunque las zeolitas presentan cierta actividad en la reacción estudiada, especialmente la zeolita sin aluminio, la adición de los nanoclusters preparados disminuye significativamente la temperatura de oxidación de CO, es decir, aumenta la actividad del material. Se estudió también la influencia de la composición del nanocluster en la actividad catalítica. Para ello se llevó a cabo la reacción empleando tanto los catalizadores basados en nanoclusters monometálicos con Ag y Au, como bimetálicos Au-Ag (Figura 2). Como puede observarse, la mayor actividad catalítica se obtiene con los nanoclusters de Ag, y la menor actividad con los nanoclusters de Au. También se puede observar que no existen sinergias entre el oro y la plata, ya que la actividad catalítica no mejora al emplearse el catalizador bimetálico, obteniendo en este caso una actividad intermedia. En el caso particular de los nanoclusters de Au, se observó además que se obtenían mejores resultados cuando la activación tenía lugar bajo atmósfera de  $O_2$ . Sin embargo, estos resultados siguen siendo peores que los obtenidos con los nanoclusters de plata reducidos.

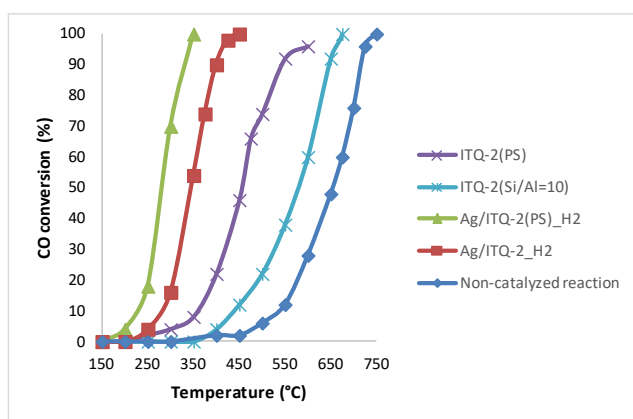


Figura 1. Influencia del soporte.

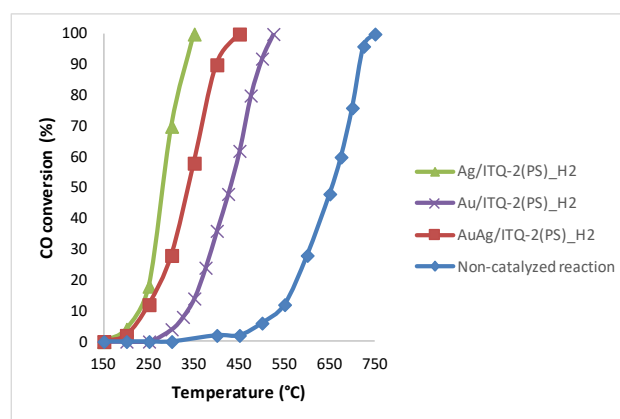


Figura 2. Influencia de la composición del nanocluster.

#### 4. Conclusiones

La zeolita ITQ-2 puede ser empleada satisfactoriamente como soporte para nanoclusters de Ag/Au. Dichos materiales son catalizadores activos en la reacción de oxidación de CO, obteniéndose los mejores resultados con los nanoclusters monometálicos de Ag soportados sobre ITQ-2 pura sílice. Asimismo, se ha observado que dependiendo del metal utilizado para la síntesis de los nanoclusters, es necesario emplear distintos pretratamientos, concretamente, atmósfera reductora para la Ag y oxidante para el Au. Por último, la composición del soporte parece influir en la actividad catalítica ya que los catalizadores basados en ITQ-2 pura sílice presentan mejores resultados.

#### Referencias

1. M. Zhou, L. Cai, M. Bajdich, H. Li, J. He, J. Wilcox, W. Wu, A. Vojvodic, X. Zheng, ACS Catal. 5 (2015) 4485-4491.
2. B. Qiao, J. Xia, A. Wang, J. Liu, T. Zhang, Chin J Catal. 37 (2016) 1580-1586.
3. Z. Xiaodong, Q.U. Zhenping, Y.U. Fangli, W. Yi, Chin J Catal. 34 (2013) 1277-1290.
4. C. García, S. Pollitt, M. Van Der Linden, V. Truttmann, Ch. Rameshan, R. Rameshan, E. Pittenauer, G. Allmaier, P. Kregsamer, M. Stöger-Pollach, N. Barrabés, Catal.Today. (2018) *in press*.
5. B. Zhang, S. Kaziz, H. Li, M. G. Hevia, D. Wodka, C. Mazet, T. Bürgi, N. Barrabés, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 1193-1199.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

## F.10

### Highly dispersed Pd NPs supported on Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as efficient catalyst towards low-temperature Benzene abatement

Tareque Odoom-Wubah,<sup>a</sup> Qun Li<sup>b</sup>, Isroil Adilov<sup>b</sup>, Jiale Huang,<sup>b\*</sup> Qingbiao Li<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, PR China <sup>b</sup>Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, PR China.

\* Corresponding authors. Tel.: (+86) 592-2183088; fax: (+86)592-2184822. E-mail address: [cola@xmu.edu.cn](mailto:cola@xmu.edu.cn) (J. H.)

#### 1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) both outdoor and indoor are a major atmospheric pollutant worldwide[1] as they pose a threat to the atmosphere, human health and survival. VOCs naturally undergo physical (dry and wet deposition) and chemical transformations (photolysis) that ensures their removal from the atmosphere. Their effects include reduction in air quality, ozone destruction (HCFC), pungent smell, irritation to eyes and skin of toxicity.[2] Moreover, some are known causes of cancer (benzene, toluene, formaldehyde etc.) and their abatement is of paramount importance. The search for cheap, environmentally-friendly and efficient catalyst/support in the abatement of benzene is of significant importance. However, it still remains difficult to generate green catalyst with easy control over their physicochemical properties that show activity at low temperatures ( $\leq 140$  °C) at industrially acceptable high space velocity of 120,000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. We synthesized Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-O metal oxides (crystallite size 8.1 nm) with improved acid sites, specific surface area and structural stability as support by treating MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O solution with NaOH, ascorbic acid and HNO<sub>3</sub>. The Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-O support shows improved O<sub>2</sub> transportability and benzene absorption/desorption rates over four commercial supports for enhanced benzene oxidation.

#### 2. Experimental

##### Synthesis of the supported Pd catalyst

Impregnation-bioreduction (IB) method was used for the preparation of the various Pd supported catalysts. Typically, 0.5 g of the support is first immersed in the measured aqueous mixture solution of constituent precursor (Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) after which first placed on the lab table for 6 h and then it is freeze-dried at -20 °C for 24 h. *C.camphora* (10 mL of 1g/L) is introduced into it and the metal precursors then undergo in-situ reduction on the support. It is allowed to dry at 50 °C for 12 h then annealed at desired temperatures. Metal loading was controlled at 1% in all cases. The other Pd supported catalysts were synthesized by replacing Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-O with the respective supports. Different Pd sizes were synthesized by increasing the leaf extract from 10 to 40 mL.

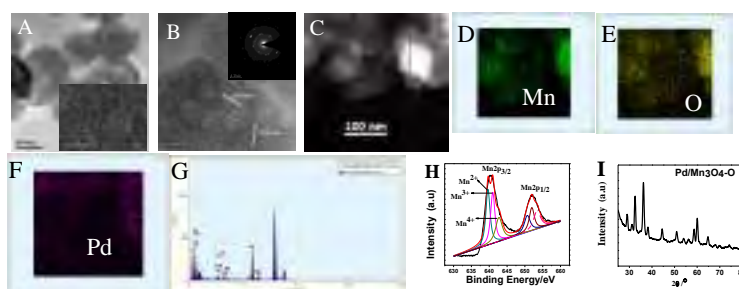
#### 3. Results and discussion

The activity of supported Pd catalyst as a result of metal oxide support (zinc, titanium, copper and manganese) is explored in the gas-phase oxidation of benzene. The high-activity and cost-effective catalysts were synthesized utilizing impregnation assisted biosynthesis (IB) using *Cinnamomum Camphora* (*C.camphora*) leaf extract. XRD, SEM, TEM, EDX, XPS, O<sub>2</sub>, Benzene and NH<sub>3</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-TPR, and *In situ* DRIFT were employed to study their physicochemical properties and predict the plausible oxidation mechanism. Pd particle size and dispersion, and support active acidic sites were the determining factors for activity. These factors markedly affected the catalyst ability to generate surface active O<sub>2</sub> species from the metal

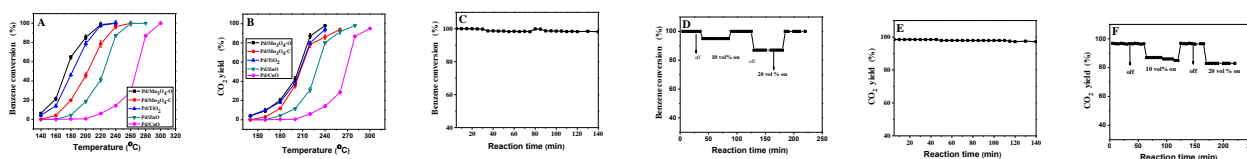
\*Corresponding authors. Tel.: (+86) 592-2183088; fax: (+86)592-2184822. E-mail address: [cola@xmu.edu.cn](mailto:cola@xmu.edu.cn) (J. H.)

oxides lattice station and controlled the benzene absorption/desorption rates. The as-synthesized Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-O with small crystallite size, good Pd dispersion, improved acidic sites and low activation energy ( $E_a = 45.3\text{kJ/mol}$ ) showed commendable O<sub>2</sub> transportability and activity. Its  $T_{100}$  at 240 °C was similar to Pd supported on TiO<sub>2</sub> but was 20, 40 and 60 °C better than Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C, Pd/ZnO and Pd/CuO. *In situ* DRIFT studies showed that the main intermediate species benzoquinone are oxidized to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O through the alkoxide and acid sites. Moreover, it was highly resistant to H<sub>2</sub>O vapor.

Figure 2 shows detailed information about the catalytic behavior of the various supported Pd catalyst in the abatement of benzene. And the stability and H<sub>2</sub>O vapor resistance properties of the Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst.



**Figure 1.** (A) TEM insert (SEM image) (B) HRTEM insert (SAED spectra) and (C) STEM mapping showing (D) Mn (E) O (F) Pd region and (G) EDX elemental analysis (H) XPS of and (I) XRD patterns of the Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



**Figure.2** Catalytic combustion of benzene (A)over different Pd supported catalyst (B) corresponding CO<sub>2</sub>yield (C) time on stream benzene conversion of the Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-O (D) effect of 10 and 20 % H<sub>2</sub>O vapor on benzene conversion activity of the Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-O (E) time on stream CO<sub>2</sub> yield of the Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-O (F) effect of 10 and 20 % H<sub>2</sub>O vapor on CO<sub>2</sub> yield of the Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-O (test conditions, 50 mg of catalyst, 1000 ppm of benzene, 20% O<sub>2</sub> and balance N<sub>2</sub>, gas flow 95.5 mL/min) N.B (D) was carried out with 1.0% Pd loading on the Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-O catalyst

#### 4. Conclusions

In conclusion, Pd supported on Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-O with improved acidic sites is compared with other Pd supported catalyst in the gas phase oxidation of benzene at a high SV= 120,000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. The benzene oxidation reactions over the catalysts were influenced by acidic properties of the support, Pd particle diameter and dispersion. And the catalytic activity improved with Pd (2 ~ 4 nm) and reduced with Pd > 4 nm mean particle size due to reduced dispersion on the support which intend reduces the available active sites. The small crystallite size and abundant Brønsted acid sites on the Pd/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-O promotes its low temperature reducible, ability to readily trap surface O<sub>2</sub> species and improved benzene absorption/desorption rate. *In-situ* DRIFT studies showed that absorption of benzene over the catalyst occurred by the strong Brønsted acid and the alkoxide sites.

#### References

- [1] A. Guenther, C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley, R. Fall, Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America, *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 2205-2230.
- [2] T. Odoom-Wubah, Q. Li, Q. Wang, M.Z. Rukhsana Usha, J. Huang, Q. Li, Template-free synthesis of carbon self-doped ZnO superstructures as efficient support for ultra fine Pd nanoparticles and their catalytic activity towards benzene oxidation, *Molecular Catalysis*, 469 (2019) 118-130.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

## F.11

### Efecto de la adición de O<sub>2</sub> y de la temperatura de reacción en el reformado seco y combinado de biogás usando catalizadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Andrea Navarro-Puyuelo\*, Inés Rejero, Fernando Bimbela, Luis M. Gandía

Grupo de Reactores Químicos y Procesos para la Valorización de Recursos Renovables, Institute for Advanced Materials (InaMat), Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, España

\*Autor principal: [andrea.navarro@unavarra.es](mailto:andrea.navarro@unavarra.es)

#### 1. Introducción

En las últimas décadas, la implantación de tecnologías de digestión anaerobia para el tratamiento de residuos sólidos orgánicos ha dado lugar a un aumento en la producción de biogás, una mezcla gaseosa compuesta principalmente por CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Existen diferentes alternativas para su aprovechamiento, siendo una de las más prometedoras el reformado de biogás para la obtención de gas de síntesis (H<sub>2</sub> + CO), puesto que permite la valorización simultánea del CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub><sup>1</sup>.

El reformado seco para la obtención de gas de síntesis utilizando catalizadores de Ni ha sido ampliamente estudiado en la bibliografía debido a su alta actividad y moderado coste, pero estos catalizadores sufren una rápida desactivación por depósitos de coque. Una alternativa es la utilización de catalizadores basados en metales nobles, como Rh, que presentan una elevada actividad y una mayor resistencia a la coquización. Asimismo, con el fin de superar algunas dificultades del reformado seco, como la fuerte endotermicidad de la reacción y la desactivación del catalizador, se ha considerado la combinación del reformado seco con la oxidación parcial mediante la adición de pequeñas cantidades de O<sub>2</sub> a la alimentación, proceso denominado reformado combinado u "oxy-CO<sub>2</sub> reforming". En trabajos previos, se realizó un estudio preliminar del reformado combinado de biogás utilizando catalizadores de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con resultados muy prometedores<sup>2</sup>. Además, se observó un efecto perjudicial de la calcinación del catalizador de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la actividad<sup>3</sup>.

El objetivo general de este trabajo es el estudio en mayor profundidad del reformado combinado de biogás para la obtención de gas de síntesis utilizando un catalizador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin calcinar. Entre los objetivos específicos se incluyen el estudio del efecto de la adición de diferentes relaciones O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en la alimentación y de la temperatura de reacción sobre la actividad, selectividad a gas de síntesis y estabilidad del catalizador.

#### 2. Experimental

Se ha preparado un catalizador de 0,5 % Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de impregnación a humedad incipiente, secándose los sólidos obtenidos a 105 °C. Dicho catalizador se caracterizó mediante diferentes técnicas: adsorción de N<sub>2</sub>, reducción programada en rampa de temperatura, quimisorción de CO y difracción de rayos X, entre otras. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo (diámetro interno de 8 mm) que trabaja a presión atmosférica<sup>2</sup>. El análisis en línea de los gases se realizó mediante un cromatógrafo de gases equipado con un detector de conductividad térmica. Las reacciones se llevaron a cabo a las temperaturas de 650, 700 y 750 °C, utilizando una velocidad espacial de 150 L N CH<sub>4</sub>/(g<sub>cat</sub>·h), y variando la relación molar O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> entre 0 y 0,45. Se alimentó una mezcla sintética de gases compuesta por 54 % CH<sub>4</sub>, 40 % CO<sub>2</sub> y 6 % N<sub>2</sub> en moles, añadiéndose aire sintético en los experimentos de reformado combinado.

#### 3. Resultados y discusión

En primer lugar se ha estudiado el efecto de la alimentación de diferentes relaciones O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 700 °C y 150 L N CH<sub>4</sub>/(g<sub>cat</sub>·h). En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos para la evolución de la conversión de metano con el tiempo. Al incrementar la relación O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> se ha observado un aumento en la conversión



de  $\text{CH}_4$ , así como en el rendimiento a  $\text{H}_2$  y en la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ , a costa de una disminución en la conversión de  $\text{CO}_2$  y el rendimiento a  $\text{CO}$ . A pesar de que con una relación de 0,45 se obtuvieron mayores conversiones de  $\text{CH}_4$  y rendimientos a  $\text{H}_2$ , se ha elegido la relación de  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  de 0,12 como la mejor condición de alimentación debido a que permite conseguir una notable conversión de  $\text{CH}_4$  a la vez que mantiene una alta conversión de  $\text{CO}_2$ . En los experimentos con diferentes relaciones  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  del gas de síntesis producido se hallaba típicamente en valores entre 0,95 y 1,45.

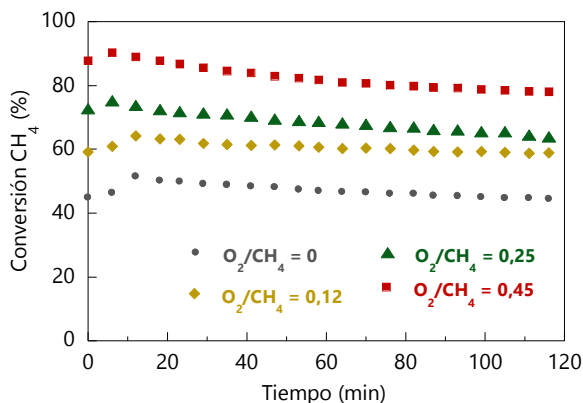


Figura 1. Efecto de la relación  $\text{O}_2/\text{CH}_4$ .

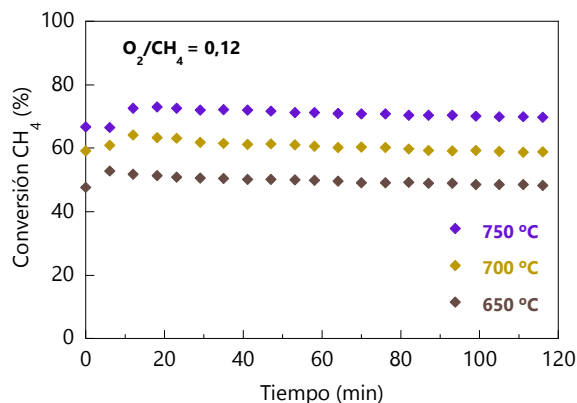


Figura 2. Efecto de la temperatura de reacción.

Asimismo, se ha estudiado el efecto de la temperatura de reacción en condiciones de reformado seco ( $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0$ ) y combinado ( $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,12$ ) entre 650 y 750 °C y 150 L N  $\text{CH}_4/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ . En la Figura 2 se presenta la evolución de la conversión de  $\text{CH}_4$  en el caso de los experimentos de reformado combinado. Se puede observar un aumento en la conversión de  $\text{CH}_4$  al incrementar la temperatura de reacción, así como en la conversión de  $\text{CO}_2$  y los rendimientos a  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ . Para las tres temperaturas estudiadas, las relaciones  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtenidas se han mantenido estables en valores en torno a 1,15. En condiciones de reformado seco se ha observado el mismo efecto de la temperatura de reacción en las conversiones de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  y en los rendimientos a  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , si bien en ese caso la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtenida se mantuvo alrededor de 0,95 en el intervalo de temperaturas estudiado.

#### 4. Conclusiones

En el reformado de biogás para la obtención de gas de síntesis, la adición de  $\text{O}_2$  en la alimentación permite incrementar la conversión de  $\text{CH}_4$ , el rendimiento a  $\text{H}_2$  y la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ , alcanzándose un máximo con una relación  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  de 0,45. Sin embargo, una relación de 0,12 permite obtener buenos valores de conversión de  $\text{CH}_4$  manteniendo niveles elevados de conversión de  $\text{CO}_2$ . Otro factor importante que se ha estudiado es la temperatura de reacción, observándose un aumento de las conversiones de biogás y de rendimientos a gas de síntesis al incrementar la temperatura entre 650 y 750 °C.

#### Referencias

1. A. Navarro-Puyuelo, I. Reyero, A. Moral, F. Bimbela, L.M. Gandía, AVANCES Investigación en Ingeniería (2017) 211-224.
2. A. Moral, I. Reyero, C. Alfaro, F. Bimbela, L.M. Gandía, Catalysis Today 299 (2018) 280-288
3. A. Navarro, I. Reyero, A. Moral, V.V. González, F. Bimbela, L.M. Gandía, *Desarrollo de catalizadores basados en Rh para la producción de gas de síntesis a partir de biogás mediante reformado seco y oxidación parcial*, Reunión de la Sociedad Española de Catálisis, Oviedo, 2017.

#### Agradecimientos

Los autores desean expresar su gratitud al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (ENE2015-66975-C3) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por la financiación del presente trabajo, así como por la ayuda pre-doctoral concedida a Andrea Navarro (BES-2016-077866). La Dra. Inés Reyero también agradece a la Universidad Pública de Navarra la ayuda post-doctoral concedida.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.12

## Preparación de poli(oximetilen) dimetil éteres a partir de metilal y formaldehído sobre resinas de intercambio iónico.

R. Peláez, P. Marín, S. Ordóñez \*

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Oviedo, España

\*Autor principal: [sordonez@uniovi.es](mailto:sordonez@uniovi.es)

### 1. Introducción

Las recientes modificaciones en la normativa medioambiental sobre emisiones ponen de manifiesto la necesidad del desarrollo y mejora de alternativas a la utilización de diésel en vehículos de combustión interna. En este ámbito, la utilización de compuestos oxigenados que reduzcan las emisiones contaminantes a la atmósfera durante la combustión se plantea como una de las soluciones más interesantes.

El empleo de compuestos como los poli(oximetilen) dimetil éteres (POMDME), bien solos o en mezcla con combustible diésel, ha demostrado reducir sustancialmente la emisión de materia particulada y  $\text{NO}_x$ , así como de CO e hidrocarburos<sup>1,2</sup>. Junto a la mejora en términos de emisiones, los POMDME presentan la ventaja de las escasas modificaciones en motores e infraestructura necesarias para su utilización, con el consiguiente ahorro económico. Además, los POMDME pueden ser obtenidos a partir de materias primas renovables (biomasa o biogás) en un proceso que combina gasificación o reformado con síntesis de una molécula plataforma intermedia, como metanol o dimetil éter. Con todos estos aspectos a su favor, los POMDME constituyen una de las alternativas más prometedoras a corto plazo para el sector energético.

Las propiedades físico-químicas de los POMDME vienen determinadas por su longitud de la cadena, ya que sólo los POMDME con 3-5 unidades de oximetileno (n) presentan características (densidad, viscosidad, punto de fusión y de ebullición, entre otras) equivalentes a las del diésel convencional.

El presente trabajo se enmarca en el estudio de la cinética de las reacciones de síntesis de POMDME empleando metilal y trioxano como materia prima. El objetivo es optimizar las condiciones de reacción para maximizar el rendimiento a los POMDME de longitud de cadena deseada.

### 2. Experimental

Los ensayos han sido llevados a cabo en dos equipos: un reactor discontinuo de tipo autoclave (volumen 250 mL y carga de catalizador 0.40 g) y un reactor continuo de lecho fijo en fase líquida (carga de catalizador 0.90 g). El catalizador empleado ha sido la resina ácida comercial Amberlyst 15. Ambos reactores se han operado en condiciones isotérmicas (45-80°C) a una presión de 8.5 bar y con una alimentación formada por una disolución de 18 mol% de trioxano en metilal.

Las muestras líquidas obtenidas se han analizado en un GC-FID (Shimadzu GC-2010, columna CP-Sil 8CB).

### 3. Resultados y discusión

Los ensayos preliminares con el catalizador han demostrado su estabilidad para la reacción objetivo de estudio por más de 10 h de reacción.

La Figura 1 muestra los resultados de los ensayos cinéticos realizados. Como se observa, la conversión de trioxano aumenta a medida que aumenta la temperatura (45-80°C) y el tiempo espacial (1.6-3.2 kg h /m<sup>3</sup>). Por su parte, la distribución de productos obtenida, medida empleando la selectividad, muestra como a

mayor conversión, la longitud de cadena de los POMDME obtenidos se ve incrementada. El conocimiento de esta relación es de gran importancia dado que sólo los POMDME de tamaño adecuado ( $n=3-5$ ) pueden ser utilizados como aditivo para diésel. Los POMDME de menor longitud de cadena, junto con los reactivos no reaccionados, pueden ser separados y recirculados de nuevo al reactor para seguir reaccionando, si bien los POMDME demasiado largos constituyen productos no deseados que deben ser evitados. A temperaturas superiores a  $60^{\circ}\text{C}$ , POMDME con longitud de cadena elevada,  $n>5$ , comienzan a ser detectados para todo el rango de tiempos espaciales estudiado.

Los experimentos llevados a cabo en el reactor de tipo autoclave permiten determinar que el equilibrio de reacción se alcanza para una conversión del 97% (selectividades: 32.2% para  $n=2$ , 59.1% para  $n=3-5$  y 8.7% para  $n>5$ ). Estos experimentos permiten concluir, además, que el equilibrio no se ve afectado por la temperatura de reacción.

Basado en los resultados mostrados, las condiciones óptimas, que maximizan la selectividad a POMDME con  $n=3-5$  y sin aparición significativa de POMDME con mayores longitudes de cadena, se corresponden con  $65^{\circ}\text{C}$  y tiempo espacial  $2.7 \text{ kg h/m}^3$  (conversión 61% y selectividad a POMDME con  $n=2$  del 45.2%, con  $n=3-5$  del 54.1%, y apenas un 0.7% de selectividad a POMDME más largos).

El conocimiento de estos datos cinéticos ha permitido el desarrollo y validación de un modelo cinético de tipo potencial que representa a las distintas reacciones involucradas en el proceso. Este modelo es de gran importancia dado que permite evaluar la influencia de los diferentes parámetros de diseño sobre el rendimiento del reactor.

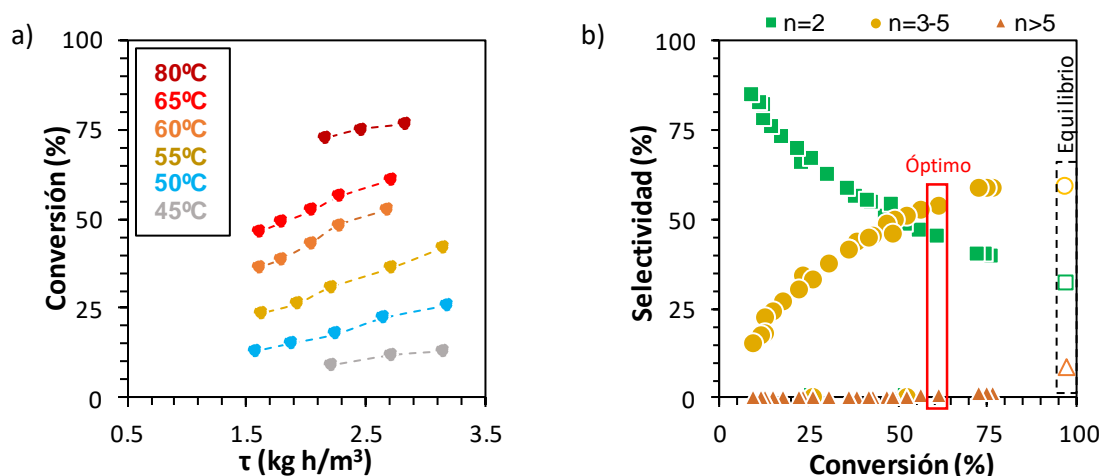


Figura 1. a) Influencia de la temperatura y el tiempo espacial sobre la conversión de trioxano. b) Relación entre la conversión y la longitud de cadena de los POMDME obtenida ( $n$ =número unidades de oximetileno).

#### 4. Conclusiones

La síntesis de POMDME a partir de moléculas plataforma de origen renovable constituye un gran avance hacia el mercado energético del futuro. En el presente trabajo, se ha comprobado la eficacia de la utilización de catalizadores ácidos, como la resina Amberlyst 15, para la síntesis de POMDME a partir de metil y trioxano. El estudio cinético realizado ha determinado que las condiciones óptimas recomendadas son  $65^{\circ}\text{C}$  y tiempo espacial  $2.7 \text{ kg h/m}^3$  debido a que se obtiene un rendimiento a POMDME con  $n=3-5$  del 33% sin apenas POMDME con  $n>5$ .

#### Referencias

1. L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini, C. Beatrice, N. Del Giacomo, C. Guido, SAE International (2012).
2. B. Lumppp, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob, MTZ Worldw 72 (2011) 34-38.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

## F.13

### Estudio Comparativo de Diferentes Materiales Sólidos con Propiedades Ácidas en la Dimerización de Isobuteno

**José Manuel Fernández Morales<sup>1,\*</sup>, Eva Castillejos-López<sup>1</sup>, Esther Asedegbega-Nieto<sup>1</sup>, Antonio Guerrero-Ruiz<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica. UNED. Madrid, España.

\*Autor principal: [jmfernandez@ccia.uned.es](mailto:jmfernandez@ccia.uned.es)

#### 1. Introducción

El metil terc-butil éter (MTBE) ha sido ampliamente usado para producir combustibles que cumplan con los requisitos gubernamentales de contaminación. Sin embargo, y debido a su gran solubilidad en agua, los diferentes países están prohibiendo su uso. El isooctano parece ser una alternativa eficiente debido a que se trata de un compuesto insoluble en agua, de alto octanaje, no aromático, con bajo contenido en azufre y poco volátil. Su obtención puede llevarse a cabo mediante una dimerización de isobuteno, el cual a su vez puede ser obtenido a partir de la deshidratación del isobutanol, producto de la biomasa, a diisobutenos (2, 4, 4-trimetil-1-penteno y 2, 4, 4-trimetil-2-penteno). Para tal fin, en esta comunicación se estudian distintos catalizadores sólidos ácidos, y la reacción deberá ser seguida de una posterior reducción de los octenos<sup>1-3</sup>.

#### 2. Experimental

En este trabajo se han usado cuatro tipos de catalizadores: una resina de intercambio iónico (Amberlita 15), suministrado por Sigma-Aldrich, un óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>) sulfatado proveído por MEL Chemicals, el cual fue activado mediante una calcinación a 500°C, un heteropoliácido (H<sub>40</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O, abreviado como STA), soportado en un grafito de alta superficie (HSAG-100), obtenido de TIMCAL, y un catalizador de Ni soportado en alúmina, ambos compuestos proporcionados por Sigma-Aldrich. La preparación del catalizador STA/HSAG100, con una carga del 15% en peso de fase activa, se ha realizado siguiendo un procedimiento recientemente publicado<sup>4</sup>. El catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se preparó mediante impregnación de la alúmina a partir de una solución de NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O con un 5% en peso y posteriormente se calcino a 500°C. Todos los catalizadores se probaron con un tamaño de grano de 0.5-0.25mm. El test catalítico fue llevado a cabo en un reactor de lecho fijo en continuo, operando a temperaturas entre 150-180°C y a presión atmosférica. En cada test se emplearon 25-50 mg de sólido catalizador y se alimentaron 8 cm<sup>3</sup>/min de un gas compuesto de 20% de isobuteno (Air Liquide) y 80% de He.

#### 3. Resultados y discusión

Según la bibliografía, la dimerización del isobuteno se puede llevar a cabo sobre catalizadores que presenten ciertas propiedades ácidas, que eviten reacciones posteriores de polimerización, y que den lugar selectivamente a 2, 4, 4-trimetil-1-penteno y a 2, 4, 4-trimetil-2-penteno<sup>1</sup>. En el caso de la Amberlita 15, se produjo una desactivación de los centros activos, producto de la polimerización (**Fig. 1**). Es evidente que un alto contenido en grupos sulfónicos (4.7 mmol/g) conduce a una conversión del 50% en nuestras condiciones de reacción, pero que rápidamente decae. La principal razón de esta desactivación parece ser la baja estabilidad térmica de los grupos sulfónicos de la Amberlita en las condiciones aplicadas en este estudio<sup>5</sup>. El catalizador STA/HSAG 100 muestra un proceso de desactivación menos acusada (**Fig. 1**), siendo su conversión inicial inferior a la de la Amberlita 15. Luego el heteropoliácido soportado parece ser más estable a la temperatura de reacción seleccionada<sup>4</sup>, lo que implicaría que experimente una menor desactivación. El ZrO<sub>2</sub> sulfatado dio lugar a conversiones del 17% (**Figura 2**), sufriendo procesos de desactivación en los primeros minutos de reacción.

Finalmente,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró los valores de conversión más bajos posiblemente debido a una mayor acumulación de coque en los centros activos<sup>2</sup>. La **Figura 3** muestra los valores de selectividad hacia los productos deseados, donde el valor inicial de selectividad ha sido tomado a los 10 minutos en reacción y el valor final a las 6 horas. Cabe destacar que las selectividades a  $\text{C}_8$  no se ven afectadas durante el transcurso de la reacción (ver también **Fig. 4**), es decir durante la desactivación de los catalizadores.

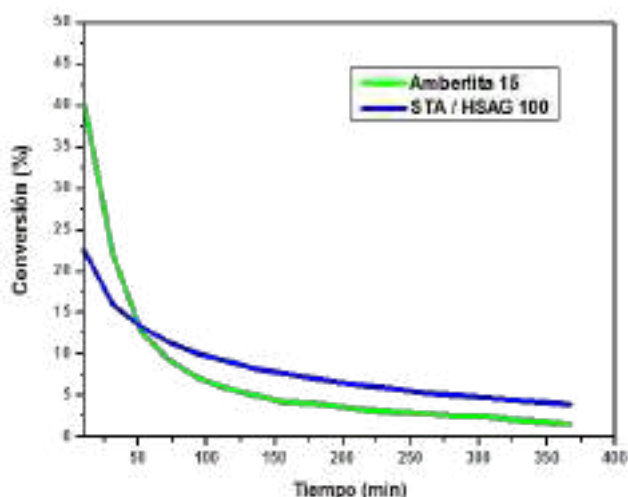


Figura 1. Valores de Conversión, T= 180°C, 50 mg.

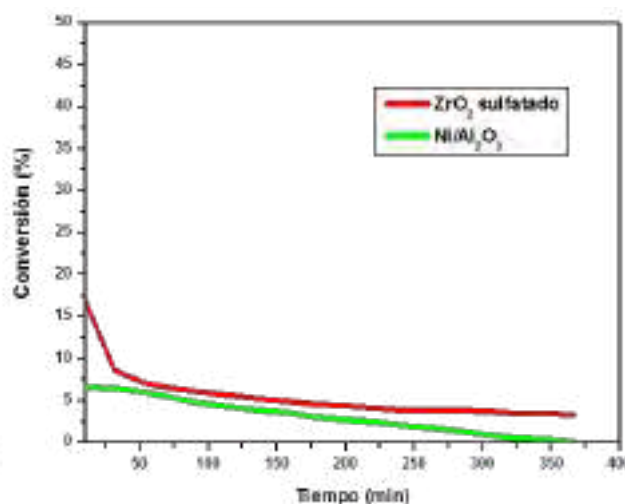


Figura 2. Valores de Conversión, T= 150°C, 25 mg.

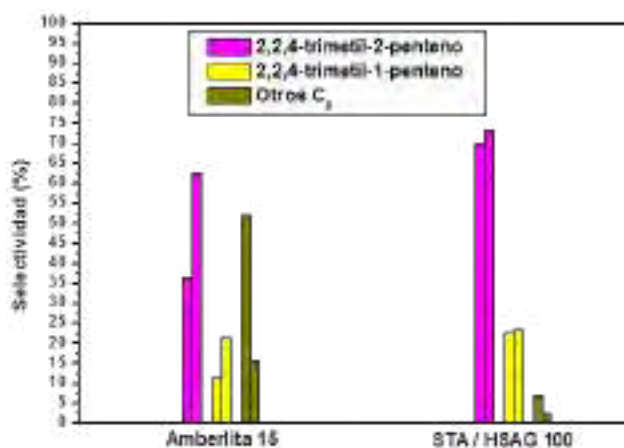


Figura 3. Valores de Selectividad, T= 180°C, 50 mg.

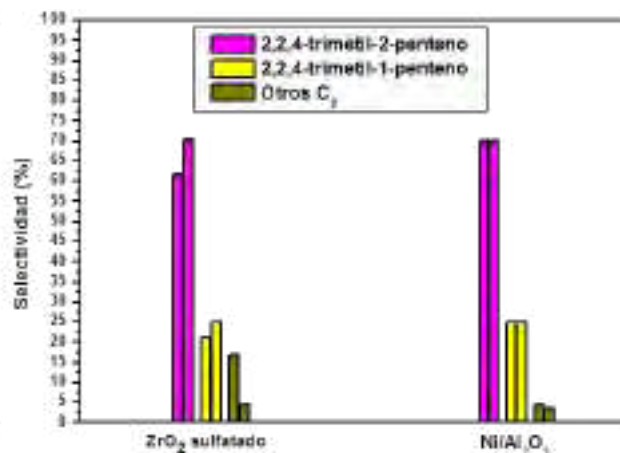


Figura 4. Valores de Selectividad, T= 150°C, 25 mg.

#### 4. Conclusiones

En función de los resultados obtenidos se puede afirmar que el STA/HSAG 100 y el  $\text{ZrO}_2$  sulfatado conducen a mejores resultados catalíticos que la Amberlita 15 y el  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , siendo necesarias futuras modificaciones en las condiciones de reacción que proporcionen mejores resultados en cuanto a desactivación.

#### Referencias

1. A. Malaika, P. Rechia-Gorący, M. Kot, M. Kozłowski. *Catalysis Today* 301 (2018) 266-273.
2. F. Tzompantzi, A. Mantilla, G. Del Angel. *Catalysis Today* 143 (2009) 132-136.
3. L. Jing, G. Yuena, S. Yueqin. *Catálisis Communications* 119 (2019) 57-61.
4. N. García-Bosch, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos. *ChemCatChem* 10 (2018) 3746-3753.
5. G. Fan, C. Liao, T. Fang. *Polym* 112 (2014) 203-209.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.14

## Exfoliación de grafito expandido en fase líquida mediante sonicación en presencia de surfactantes.

**Gabriel Delgado Martín<sup>1\*</sup>, Fernando Cazaña<sup>2</sup>, María Isabel Domínguez Leal<sup>1</sup>, Svetlana Ivanova<sup>1</sup>, Antonio Monzón<sup>2</sup>, Miguel Angel Centeno<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Sevilla, España

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

\*Autor principal: [gabriel.delgado@icmse.csic.es](mailto:gabriel.delgado@icmse.csic.es)

### Introducción

Los materiales grafénicos (MG) constan de una o varias capas de átomos organizados en un patrón regular hexagonal, enlazadas entre sí de manera covalente. Los principales tipos de materiales grafénicos son el grafeno (1 capa), el de 2 capas, y los denominados "grafenos de pocas capas" ("Few layer Graphene", <10). Estos materiales han despertado el interés científico en los últimos años debido a sus características especiales que incluyen una elevada dureza, conductividad térmica y eléctrica, y gran ligereza, flexibilidad y elasticidad. El impacto de estas propiedades se refleja en su potencial aplicación en campos tan diversos como la microelectrónica, catálisis, materiales, ingeniería, etc., condicionadas, en todo caso, por la viabilidad tecno-económica de los métodos de preparación.

Se han descrito diferentes métodos para la obtención de MG, entre los que destacan: exfoliación mecánica, deposición química en fase vapor (CVD), crecimiento epitaxial, exfoliación mediante compuestos de intercalación, síntesis orgánica o reducción química. Sin embargo, estos métodos pueden presentar diversos problemas como la destrucción de la estructura cristalina del grafeno, o la introducción de impurezas, y no permiten obtener los MG en grandes cantidades y con suficiente reproducibilidad (1).

Entre los métodos más prometedores, por su sencillez y facilidad de escalado, se encuentra el de exfoliación en fase líquida (LPE). El método consiste en emplear surfactantes que impiden la recombinación de las capas separadas, ya que las moléculas de tensioactivos se introducen entre las láminas de grafeno, ayudando a la separación de las mismas e impidiendo que se vuelvan a unir. Un factor clave para la exfoliación es la naturaleza del grafito inicial y su grado de oxidación. Se ha comprobado que un tratamiento oxidativo de los materiales grafíticos facilita la exfoliación y procesamiento en fase líquida, gracias al debilitamiento de las fuerzas interplanares por introducción de heteroátomos y defectos topográficos. Sin embargo, estos últimos se deben eliminar tras la exfoliación mediante una etapa de reducción, ya que estos defectos interrumpen la estructura de bandas y disminuyen las propiedades electrónicas del grafeno (2).

Una manera de aumentar la posibilidad de obtener capas de grafeno sin oxidar, directamente del grafito, es usar como material de partida los denominados "grafitos expandibles" (3) que, tras su expansión, liberan los compuestos intercalantes y facilitan la LPE. Con este objetivo, en este trabajo se ha estudiado la obtención de "grafeno de pocas capas", por exfoliación mediante sonicación de nanoláminas de grafito expandido. La sonicación se ha realizado con diferentes disolventes, durante tiempos cortos, con objeto de utilizar un proceso simple y directo de producción de MG libres de defectos.

### 2. Experimental

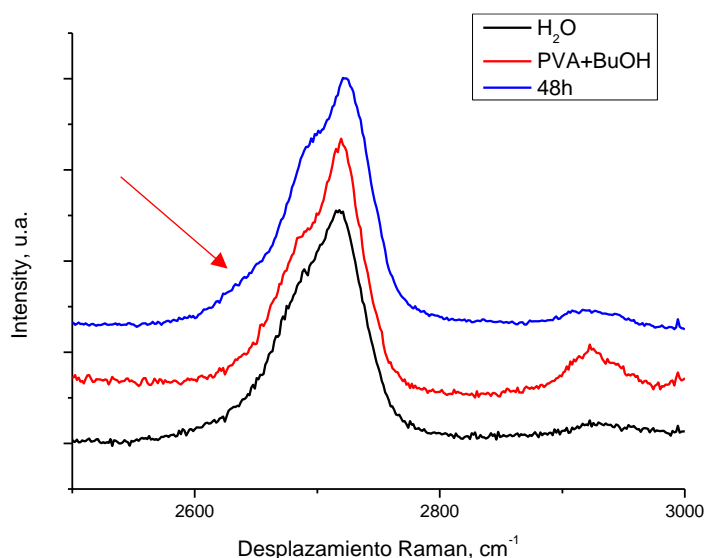
Se ha empleado un carbón expandible comercial GK ES 100 C10, expandido en microondas (800 W, 30 s). Como agente surfactante se empleó el polivinilalcohol (disolución acuosa de 1%pp.PVA) y como agentes modificantes alcoholes primarios (MeOH, EtOH, 1-PrOH, 1-BuOH) en relación volumétrica 1:5 (Alcohol: Surfactante). El grafito expandido se dispersó en las mezclas correspondientes mediante la aplicación de

ultrasonidos (Sigma-Aldrich, 750 W) durante 1 h. Este procedimiento se realizó también con un carbón expandido, funcionalizado por tratamiento ácido a reflujo durante 5 h (0,3 g de carbón dispersado en 25 ml de una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96 wt% y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 wt% en proporción 70:30), posteriormente neutralizado y secado a 60 °C durante 20 h.

Las muestras se caracterizaron por espectroscopía Raman, una herramienta no destructiva y rápida para comprobar la evolución estructural y electrónica del grafito exfoliado.

### 3. Resultados y discusión

Tras una sonicación de 1 h se observa que la dispersabilidad del grafito expandido crece en el orden agua<PVA<PVA-Etanol<PVA-metanol<PVA-propanol<PVA-butanol. Sorprendentemente, el etanol muestra menor afinidad que el metanol, siendo el butanol el más adecuado para mejorar la estabilidad del grafito exfoliado y/o suspendido.



**Figura 1.** Espectros Raman del grafito expandido exfoliado

El estudio Raman de las muestras indica una huella gráfica general, con las bandas G más intensas que los sobretonos 2D. Sin embargo, la relación ( $I_G/I_{2D}$ ) va disminuyendo con el tiempo del tratamiento de sonicación. El análisis de la muestra de MG que forma una suspensión estable a las 48 horas, tras la sonicación (Figura 1) muestra la aparición de la banda típica de grafeno bicapa (4) (indicada con la flecha) sugiriendo la presencia de agregados de entre 2/4 capas.

Las muestras sometidas a un tratamiento oxidativo presentan una dispersabilidad mejorada y una elevada estabilidad de suspensión de capas exfoliadas, superior a la obtenida con el material grafitico original.

### 4. Conclusiones

El uso del material grafitico expandido como precursor de exfoliación permite utilizar condiciones más suaves de sonicación (tiempo, temperatura y generador de ultrasonidos). Sin embargo, las muestras se presentan heterogéneas y la exfoliación no es completa. El uso de alcoholes como aditivos al surfactante mejora la exfoliación y permite la separación de las capas exfoliadas sin necesidad de centrifugación posterior.

### Referencias

- [1]. B Wang, Qy Chang, K Gao. A hydrothermal reacting approach to prepare few-layer Graphene from bulk graphite (2019)
- [2.] Clesieki, A., Samori, P..Grapheneviasonicationassistedliquid-phaseexfoliation (2014)
- [3]. Xiqing Wang, Pasquale F. Fulvio, Gary A. Baker, Gabriel M. Veith, Raymond R. Unocic, Shannon M. Mahurin, Miaofang Chi and Sheng Dai\*. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids (2010)
- [4]. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 1–4.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.15

## Double bed configurations for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-rich bio-syngas.

Peinado<sup>1</sup>, D. Liuzzi<sup>1</sup>, M. Retuerto<sup>1</sup>, M. A. Peña<sup>1</sup>, S. Rojas\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo Energía y Química Sostenibles, *Institute of Catalysis and Petrochemistry (ICP-CSIC), Madrid, Spain*

\*Autor principal: [srojas@icp.csic.es](mailto:srojas@icp.csic.es)

### 1. Introduction

The production of biofuels such as methanol and DME from bio-syngas is a topic of great interest. The production of methanol from syngas derived from biomass has been studied extensively. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA) catalysts are the benchmark ones for this process. It is also well established that the presence of a small amount of CO<sub>2</sub> in the syngas is beneficial to achieve high methanol production rates (1) (2). However, the CO<sub>2</sub>/CO ratio of the syngas obtained from the gasification of biomass is very high, far from the ideal one for the production of methanol. In this work, the effect of reducing the CO<sub>2</sub> content of the bio-syngas through the reverse water gas shift (R-WGS) reaction before the methanol synthesis has been studied. In order to that, the possibility of using a double catalytic bed, using a RWGS catalyst as the upper bed and a CZA catalysts for the methanol synthesis as the lower bed has been studied. Our results indicate that in order to obtain higher methanol productivities, the H<sub>2</sub>O produced during the RWGS has to be removed before the CO<sub>2</sub>-lean bio-syngas reaches the CZA catalytic bed.

### 2. Experimental

The CZA catalysts used for both the pre-treatment and the methanol production were synthesized by the co-precipitation method, and showed activity for the RWGS reaction (CZA\_R) and the methanol synthesis (CZA\_M). The sorbent material was a zeolite with pore size 3 Å from Honeywell Fluka (3A). Catalytic tests were carried out in a tubular reactor under different conditions: 25 and 50 bar, 240 and 270 °C, 7500 and 15000 h<sup>-1</sup> and the composition of the used syngas was 1.9/1/7.7 CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> v/v. The catalytic bed was built to make the syngas pass through the CZA\_R (upper bed) and then through the CZA\_M (bottom bed); the ratios CZA\_R/CZA\_M studied were 1 and 2 by weight. The effect of placing or not the zeolite 3A between the layers was carried out using the second configuration.

### 3. Results and discussion

A comparison of the results of the different bed configuration is shown in Figure 1, along with those using only CZA\_M. The differences on the CO+CO<sub>2</sub> conversion are mainly due to differences in the CO conversion. Comparing the conversions obtained with CZA\_M bed with those obtained with the CZA\_R/CZA\_M=1 bed, the positive effect of the pre-treatment with the CZA\_R is proved, regardless of the reaction conditions. This enhancement has been ascribed to an increment of the CO content in the syngas reaching to the methanol synthesis catalyst. However, doubling the CZA\_R/CZA\_M ratio to perform the RWGS in a higher extent fails to increase methanol production. The H<sub>2</sub>O present in the stream that leaves the CZA\_R catalyst can be the cause of this worse performance, presumably due to CZA\_M deactivation. The presence of water might be also having a limiting effect due to the thermodynamics of the system (note that H<sub>2</sub>O is a product of the CO<sub>2</sub> to methanol reaction, as well as a product of the RWGS reaction). When the sorbent zeolite (3A) is added between the layers of catalysts, it shows a promoting effect, more noticeable at the early stages of the reaction (before it becomes saturated), which evidences the negative effect of the H<sub>2</sub>O presence in the syngas fed to the CZA\_M.



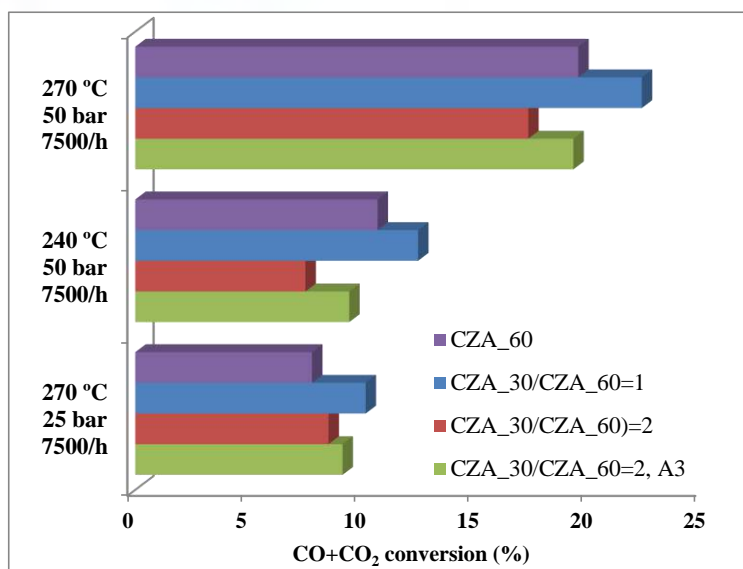


Figure 1. CO+CO<sub>2</sub> conversion for the different bed configurations and reaction conditions

#### 4. Conclusions

The use of a double catalytic bed comprising a RWGS and a methanol synthesis catalysts results in higher methanol production from CO<sub>2</sub>-rich bio-syngas. The removal of the water produced during the RWGS reaction also results in higher methanol productivities.

#### References

1. Liu X-M, Lu GQ, Yan Z-F. Industrial & Engineering Chemistry Research. 42 (2003) 6518-6530.
2. Waugh KC. Catalysis Letters.142 (2012) 1153-1166.

**Acknowledgements:** The FLEDGED project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 727600

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.16

## Tándem epoxidación-transposición: una sencilla estrategia para la obtención de cetoésteres grasos a partir de ésteres grasos insaturados

Vicente Dorado<sup>1</sup>, José M. Fraile<sup>1</sup>, Lena Gil<sup>1</sup>, Clara I. Herrerías<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Catálisis y Procesos Catalíticos, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), CSIC-Universidad de Zaragoza, Facultad de Ciencias, C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

\*E-mail: clarah@unizar.es

### 1. Introducción

La tendencia a reducir la dependencia de fuentes fósiles en la producción de compuestos químicos y materiales implica un mayor uso de materias primas renovables a través de procesos de biorrefinería que ayuden al desarrollo de una economía más sostenible. Para lograr este objetivo, la catálisis posee una gran importancia debido a que la biomasa posee una mayor diversidad de grupos funcionales si se compara con el petróleo. Las grasas son las materias primas de la industria oleoquímica, que tiende a diversificar su producción para abarcar una mayor variedad de productos, por lo que requiere el desarrollo de nuevos procesos de transformación de las mismas.

La transformación de la cadena hidrocarbonada de los ácidos grasos posee un enorme potencial para obtener productos de alto valor añadido, por ello se han descrito en la literatura un buen número de reacciones, principalmente sobre los dobles enlaces C=C de los ácidos grasos insaturados.<sup>1</sup> Un ejemplo interesante de este grupo de reacciones es la reacción de epoxidación<sup>2</sup>, ya que el epóxido resultante es muy versátil y puede dar lugar a una gran variedad de compuestos como cetonas<sup>3</sup>, dioles<sup>4</sup> o alcoholes<sup>5</sup>. En nuestro caso nos interesamos por la combinación de la reacción de epoxidación con una posterior transposición de Meinwald del epóxido para la obtención de cetoésteres grasos (Figura 1).

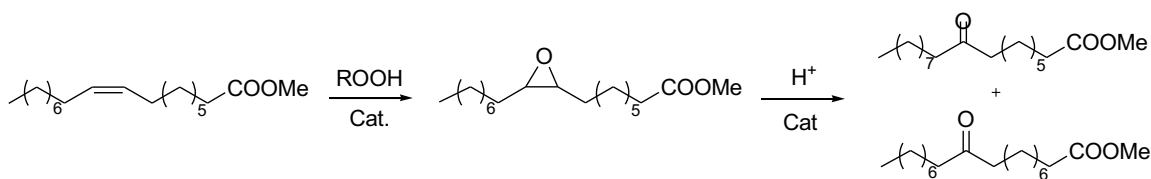


Figura 1. Proceso tándem de epoxidación y transposición de oleato de metilo.

### 2. Experimental

**Reacción de epoxidación:** El catalizador Ti-SiO<sub>2</sub> se prepara usando TiCp<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como precursor y piridina en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente en atmósfera inerte. A una disolución del éster graso e hidroperóxido de *tert*-butilo (1,5 eq) en trifluorotolueno se añade el catalizador Ti-SiO<sub>2</sub> (1,5 mol%). La reacción se calienta a reflujo.

**Reacción de transposición:** La mezcla del epoxiéster graso, el catalizador ácido (1 mol%) y trifluorotolueno se calienta a reflujo en atmósfera inerte.

Ambas reacciones se monitorizan mediante cromatografía de gases para la determinación de los resultados. **Proceso tándem:** Una vez acabada la reacción de epoxidación se filtra el catalizador de titanio, se añade directamente el catalizador de la reacción de transposición y se procede de la forma habitual.

**Proceso one-pot:** A la disolución del éster graso e hidroperóxido de *tert*-butilo en trifluorotolueno se añaden los catalizadores de las dos reacciones y se calienta a reflujo en atmósfera inerte.

### 3. Resultados y discusión

Inicialmente se optimizó la reacción de epoxidación de oleato de metilo, utilizando un catalizador de titanio soportado en sílice y como oxidante hidroperóxido de *terc*-butilo. El mejor resultado se obtuvo empleando 1,5 mol% de catalizador y 1,5 equivalentes de oxidante en trifluorotolueno a reflujo, llegando a una conversión total en tan solo 2 horas. Estas condiciones se aplicaron también a otros ésteres metílicos: elaidato (*trans*), erucato (C22 *cis*), ricinoleato (hidroxilo homoalílico) y linoleato (2 dobles enlaces *cis* no conjugados). En todos los casos también se obtuvieron conversiones totales, aunque en el caso del elaidato y del erucato se necesitaron tiempos de reacción más largos.

A continuación, se optimizó la transposición del 9,10-epoxiestearato de metilo para la obtención de la mezcla de 9-oxo y 10-oxoestearato de metilo. Esta reacción está promovida por catalizadores con acidez, tanto de Brønsted como de Lewis. De nuevo se obtuvieron conversiones totales en apenas 2 horas utilizando catalizadores homogéneos y heterogéneos (resinas y arcillas). Uno de los mejores catalizadores resultó ser el SAC-13, que permitía en una hora obtener un >99% de conversión con solo 1 mol%. El resto de epoxiésteres grasos también reacciona con buenas conversiones en estas condiciones, aunque cuando se obtienen dicetoésteres, como a partir de linoleato, la selectividad disminuye debido a la formación de furanos intramoleculares a partir del 1,4-dicetoéster.

Después de ambas optimizaciones se estudió el proceso *tándem*. Esa estrategia consistía en filtrar el catalizador de titanio una vez finalizada la reacción de epoxidación, y añadir el catalizador ácido al crudo de reacción. Así, tras 3 horas (2 horas de epoxidación y 1 hora de transposición) se pudo obtener el 9(10)-oxoestearato de metilo con un rendimiento global >95% sin necesidad de purificación intermedia. También se intentó llevar a cabo la combinación de ambas reacciones en un proceso en *one-pot*, sin la filtración intermedia del primer catalizador, sin embargo, en estas condiciones sólo se pudo alcanzar un 50% de conversión, al parecer por la degradación del oxidante en presencia del catalizador ácido. Una de las ventajas del proceso *tándem* es que permite la reutilización de ambos catalizadores por separado, permitiendo un mayor aprovechamiento de la capacidad catalítica de los mismos. El catalizador de titanio puede reutilizarse durante 4 ciclos de reacción antes de perder parte de su actividad, que puede recuperarse mediante un proceso de calcinación, permitiendo su uso durante 8 o más ciclos. Por otro lado, el SAC-13 puede reutilizarse hasta en 7 ocasiones con ligeras pérdidas de actividad catalítica, pero un tratamiento ácido posterior lo regenera para poder continuar con su uso en un mayor número de ciclos.

### 4. Conclusiones

La optimización de las reacciones de epoxidación de ésteres grasos insaturados y posterior transposición de Meinwald, usando un mismo disolvente, ha permitido combinar y compatibilizar ambas reacciones en un proceso *tándem* mejorando los resultados obtenidos en el proceso llevado a cabo en *one-pot*. Esta estrategia *tándem* permite reducir etapas intermedias de separación y purificación, lo que mejora la sostenibilidad del proceso global, a la vez que permite optimizar la productividad de ambos catalizadores.

### 5. Agradecimientos

Esta investigación se ha llevado a cabo gracias a la financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (proyecto CTQ2014-52367-R) y del Gobierno de Aragón (grupo reconocido E37\_17R). V. Dorado agradece también al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades su contrato predoctoral.

### Referencias

1. Fatty Acids: Chemistry, synthesis and applications. M.U. Ahmad, ed. (2017) London, Academic Press & AOCS Press, Elsevier.
2. S.M. Danov, O.A. Kazantsev, A.L. Esipovich, A.S. Belousov, A.E. Rogozhin, E.A. Kanakov, Catal. Sci. Technol. 7 (2017) 3659-3675.
3. K.M. Doll, G.B. Bantchev, R.E. Murray, ACS Sustainable Chem. Eng. 1 (2013) 39-45.
4. B.K. Ahn, S. Kraft, X.S. Sun, J. Mater. Chem. 21 (2011) 9498-9505.
5. O.S. Yemul, Z.S. Petrovic, Polym. Int. 63 (2014) 1771-1776.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.17

## Nanotubos de carbono dopados con alcalinotérreos con propiedades como catalizadores básicos

N. Barrios-Bermúdez<sup>1,2\*</sup>, J. Santos-Granados<sup>3</sup>, V. Calvino-Casilda<sup>4</sup>, A. Cerpa-Naranjo<sup>3</sup> y M.L. Rojas-Cervantes<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED. Madrid 28040, Spain

<sup>2</sup> Departamento de Ciencias, Escuela de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Europea de Madrid, c/ Tajo s/n, Villaviciosa de Odón 28670 (Madrid), Spain.

<sup>3</sup> Departamento de Ingeniería Industrial y Aeroespacial, Escuela de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Europea de Madrid, Villaviciosa de Odón 28670 (Madrid), Spain)

<sup>4</sup> Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica, Control, Telemática y Química Aplicada a la Ingeniería, ETS de Ingenieros Industriales, UNED, Madrid 28040, Spain.

\*Autor principal: nbarriosb.doc@gmail.es

### 1. Introducción

Los nanotubos de carbono (CNTs) son materiales fascinantes con interesantes aplicaciones en el campo de la catálisis como soportes alternativos a otros convencionales debido a múltiples razones<sup>1</sup>. Entre ellas la ausencia de microporosidad elimina la difusión y la transferencia de masa entre partículas, lo que conduce a una mayor accesibilidad de los reactivos a la fase activa. Entre las reacciones catalizadas por centros básicos, la condensación de Knoevenagel ha sido ampliamente utilizada para la síntesis de intermedios y productos finales<sup>2</sup>; sin embargo, esta reacción de formación de enlaces C-C y la búsqueda de nuevos materiales que la catalicen sigue despertando interés en el campo de la Química Orgánica. En este trabajo presentamos la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con metales alcalinotérreos. Los catalizadores han sido caracterizados y aplicados en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído (y 4 metoxibenzaldehído) y cianoacetato de etilo.

### 2. Experimental

En la figura 1 se muestra el esquema del procedimiento de preparación de los catalizadores.

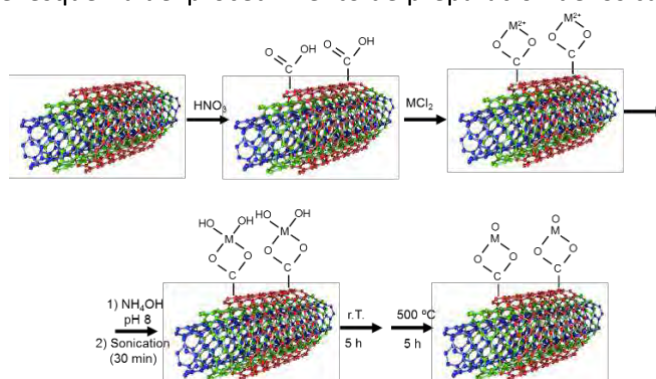


Figura 1. Procedimiento de preparación de los catalizadores M-CNT (M= Ca, Mg, Ba, Sr).

Las muestras se caracterizaron por adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, DRX, FTIR-ATR, ATG, HRTEM, SEM, PZC y XPS. La reacción de Knoevenagel se llevó a cabo en Batch por mezcla equimolecular de 14 mmol de cianoacetato de etilo (CNEt) y 14 mmol de benzaldehído (ó 4 -metoxibenzaldehído) a 90 °C, sin disolvente y usando 1 % en peso de catalizador en el primer caso y 1 y 2 % en el segundo. La reacción fue seguida por CG.

### 3. Resultados y discusión

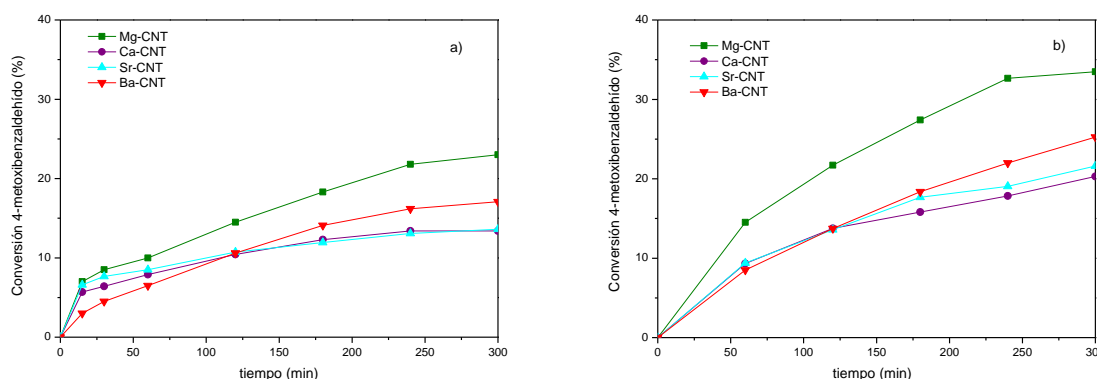
**Tabla 1.** Propiedades texturales y PZC de las muestras.

Catalizador	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{mic}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$d_{mes}$ (nm)	PZC
CNT	248.0	24.7	0.799	12.9	6.4
CNTO	259.9	15.9	0.964	18.6	2.6
CNTOp	313.2	12.6	1.072	15.7	4.8
Mg-CNT	240.0	5.6	0.948	16.6	9.8
Ca-CNT	215.4	0.4	0.873	17.5	9.1
Sr-CNT	214.9	-	0.934	18.5	8.9
Ba-CNT	187.5	9.5	0.906	19.5	9.0

**Tabla 2.** Residuo y cantidad de metal determinados por ATG.

Catalizador	Residuo (%)	MO (%)	M (%)	at-g M/100g
CNTOp	0.56	-	-	-
Mg-CNT	4.0	3.44	2.1	0.086
Ca-CNT	6.36	5.80	4.12	0.103
Sr-CNT	11.1	10.54	12.43	0.102
Ba-CNT	14.9	14.34	12.8	0.093

La caracterización de los materiales por diversas técnicas muestra la efectividad del dopado de los CNTs con los metales alcalinotérreos. Todos los materiales son sólidos mesoporosos (Tabla 1). La oxidación produce un ligero aumento del área BET y del volumen de poro, debido a la eliminación del carbono amorfo y las impurezas de la superficie y también porque ocurre un acortamiento de los nanotubos y una apertura de las cabezas. El área BET disminuye cuando se dopa con los metales, siendo la disminución mayor cuanto mayor el tamaño del catión. La disminución del área se produce debido principalmente al bloqueo de los mesoporos por los carbonatos formados (detectados por DRX), cuyo tamaño de cristalito es del orden del diámetro de los mesoporos. De acuerdo a los valores del punto cero de carga (PZC), el carácter de la superficie cambia de ácido en los nanotubos oxidados a básico en las muestras dopadas, debido a la presencia de los carbonatos (detectados por DRX). La figura 2 muestra la actividad catalítica en el caso del 4-metoxibenzaldehído.



**Figura 2.** Efecto de la cantidad de catalizador en la condensación entre 4-metoxibenzaldehído y CNET. a): 1%; b) 2%.

### 4. Conclusiones

Se han sintetizado con éxito nanotubos de carbono dopados con alcalinotérreos que han sido activos en la condensación de Knoevenagel. La actividad depende principalmente del carácter básico del catión alcalinotérreo y la cantidad de centros básicos incorporados; sin embargo, la influencia de las propiedades texturales no puede descartarse, ya que la presencia, en algunos casos, de los metales en los microporos, dificulta el acceso de los reactivos. Estos catalizadores pueden ser aplicados a otras reacciones de formación de enlaces C-C que requieran centros básicos.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (CTM2014-56668-R).

### Referencias

1. P. Serp, E. Castillejos, ChemCatChem 2 (2010) 41-47; b) M. Melchionna, S. Marchesan, M. Prato, P. Fornasiero, Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 3859-3875.
2. a) M.L. Rojas-Cervantes, L. Alonso, J. Diaz-Teran, A.J. Lopez-Peinado, R.M. Martin-Aranda, V. Gomez-Serrano, Carbon 42 (2004) 1575-1582; b) F.J. Delgado-Gómez, V. Calvino-Casilda, A. Cerpa-Naranjo, M.L. Rojas-Cervantes, Mol. Catal. 443 (2017) 101-109.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.18

## Catalizadores básicos organosilíceos: síntesis, caracterización y actividad catalítica

**M. C. Hernández-Soto**<sup>1\*</sup>, **C. Segarra**<sup>1</sup>, **A. Erigoni**<sup>1</sup>, **U. Díaz**<sup>1</sup>, **F. Rey**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología Química (ITQ), Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Universitat Politècnica de Valencia, Avenida de los Naranjos s/n 46022, Valencia, España

\*Autor principal: maherso1@itq.upv.es

### 1. Introducción

Una de las principales ventajas del uso de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos en catálisis, es la posibilidad de combinar los diferentes elementos de su estructura obteniendo así un sólido con propiedades combinadas de ambos componentes como gran estabilidad térmica o mecánica (propia de los materiales inorgánicos), o flexibilidad y funcionalidad (propia de las moléculas orgánicas)<sup>1,2</sup>.

Por ello, en este trabajo se han preparado catalizadores híbridos de naturaleza básica basados en diferentes organosilanos con grupos que contienen nitrógeno (amonio, pirrolidina, pirazolio e imidazolio), mediante el proceso de grafteado post-síntesis del soporte MCM-41, y se ha estudiado su actividad catalítica en dos reacciones clásicas de formación de enlaces C-C: reacción de adición de Michael y condensación aldólica.

### 2. Experimental

**Síntesis y caracterización:** La síntesis del soporte MCM-41 se llevó a cabo mediante procesos sol-gel en presencia de surfactantes utilizando Aerosil 200 como fuente de sílice. Después del proceso de calcinación a 550 °C, el soporte fue desgasificado a 150°C para eliminar el agua presente en la superficie. A continuación, se incorporó el correspondiente organosilano junto con el disolvente (tolueno o acetonitrilo según la solubilidad del precursor sililado), y la trietilamina (TEA) y se mantuvo en agitación constante a reflujo durante 24 horas, obteniéndose así los sólidos grafteados **I** (amonio), **II** (pirrolidina), **III** (pirazolio), **IV** y **V** (imidazolios). Además, los sólidos **I**, **III**, **IV** y **V** fueron tratados con TMAOH para el intercambio de los contraiones Cl<sup>-</sup> y I<sup>-</sup>. En la **Figura 1** se muestra el esquema de la síntesis de estos materiales. Todos los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante análisis elemental, RMN de sólidos y adsorción de nitrógeno.

**Estudio catalítico:** Tanto las reacciones de condensación aldólica como las de adición de Michael se llevaron a cabo en micro-reactores de vidrio de 2 ml con agitación magnética constante y control de temperatura. En la reacción de condensación aldólica, 1 mmol de furfural, 4 mmol de metil isobutilcetona y 5mol% de catalizador se añadieron al reactor y se mantuvieron a 80 °C durante 24 horas. En la reacción de adición de Michael, 1 mmol de etil-2-oxociclopentano carboxilato, 1 mmol de metil vinil cetona, 0.5g de acetonitrilo y 5mol% de catalizador fueron incorporados al reactor y se mantuvo la mezcla de reacción a temperatura ambiente (25 °C) durante 3 horas. La evolución de ambas reacciones se siguió por RMN de líquidos de <sup>1</sup>H utilizando CDCl<sub>3</sub> y CD<sub>3</sub>CN como disolventes deuterados respectivamente.

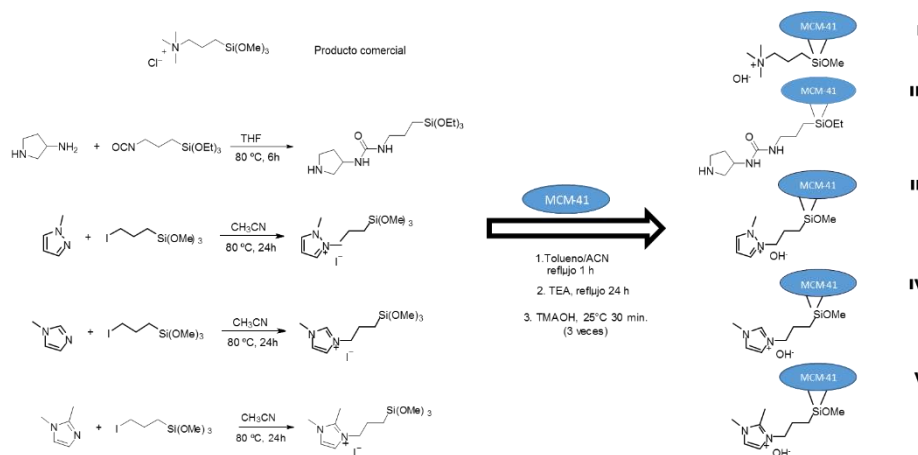


Figura 1. Esquema de preparación de catalizadores básicos organosilíceos

### 3. Resultados y discusión

Los resultados de caracterización revelan que el área superficial del soporte MCM-41 (1100 m<sup>2</sup>/g) se mantiene constante después de los distintos procesos de incorporación de organosilanos, alcanzándose en todos los casos valores cercanos a 1000 m<sup>2</sup>/g de área. Por otro lado, los valores de análisis elemental muestran que la incorporación del nitrógeno como centro activo es acorde con la cantidad de nitrógeno teórica añadida, presente en los organosilanos empleados. En la **Tabla 1** se resumen los resultados catalíticos obtenidos para la reacción de adición de Michael. Estos resultados muestran que en general, los catalizadores que poseen un contraión OH<sup>-</sup> son más activos en las condiciones de reacción estudiadas. Por otro lado, los resultados de la **Tabla 2** relativos al estudio de la reacción de condensación aldólica, muestran que a pesar de que los catalizadores estudiados son muy poco activos, consiguen resultados de rendimiento similares a los obtenidos con el catalizador comercial (Amberlyst).

Tabla 1. Reacción de adición de Michael.

Entrada	Catalizador	Rend. (%)
1	I	10
2	II	8
3	III	56
4	IV	63
5	V	69

Tabla 2. Reacción de condensación aldólica.

Entrada	Catalizador	Rend. (%)
1	I	4
2	II	18
3	III	19
4	IV	6
5	V	11
6	Amberlyst	25

### 4. Conclusiones

En este trabajo se han preparado catalizadores híbridos orgánicos-inorgánicos básicos basados en diferentes organosilanos con grupos que contienen nitrógeno (amonio, pirrolidina, pirazolio e imidazolio). Las principales características físico-químicas de los materiales sintetizados se han estudiado mediante el uso de distintas técnicas de caracterización (RMN de sólidos, análisis elemental y adsorción de N<sub>2</sub>).

Además, se ha comprobado la actividad catalítica de estos materiales como catalizadores híbridos con centros básicos en su estructura en reacciones de acoplamiento C-C (condensación aldólica y adición de Michael), observándose resultados diferentes según el tipo de reacción.

### Referencias

1. G. Ferey, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 191-214.
2. U. Díaz, D. Brunel, A. Corma, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 4083-4097

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.19

## Síntesis directa de ciclohexilfenol a partir de fenol utilizando catalizadores basados en Co<sub>2</sub>P soportado sobre zeolita Beta.

Santiago Gutiérrez-Rubio<sup>1</sup>, Inés Moreno<sup>1, 2</sup>, Juan M. Coronado<sup>3\*</sup>, David P. Serrano<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Unidad de Procesos Termoquímicos, IMDEA Energía, Móstoles, España.

<sup>2</sup>Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España.

<sup>3</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España

\*Autor principal: [jm.coronado@csic.es](mailto:jm.coronado@csic.es)

### 1. Introducción

El ciclohexilfenol es un producto químico de alto valor añadido, ampliamente utilizado para la síntesis de colorantes, resinas y biocidas.<sup>1</sup> Esta molécula se sintetiza actualmente mediante una reacción de alquilación utilizando fenol y ciclohexeno/ciclohexanol como reactivos y catalizadores homogéneos ácidos, como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, altamente tóxicos y contaminantes.<sup>2</sup> Como alternativa, el presente trabajo propone la producción de ciclohexilfenol empleando un proceso ambientalmente más sostenible, basado en la hidroxigenación parcial del fenol para producir el ciclohexeno "in situ", y su alquilación consecutiva con el fenol presente en el medio de reacción mediante la formación de un enlace C-C. Este proceso requiere un catalizador bifuncional con una relación adecuada entre centros ácidos y con capacidad hidroxigenante, que promueva ambas reacciones de manera equilibrada y permita su acoplamiento. Además, el fenol es uno de los compuestos aromáticos más abundantes en los bio-aceites de pirólisis obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica. Por tanto, el uso de esta materia prima renovable podría aumentar el valor ambiental de esta ruta de síntesis alternativa, haciéndola interesante para su implementación en biorefinerías.

### 2. Experimental

El catalizador bifuncional seleccionado para este trabajo se basa en el empleo de fosforo de cobalto soportado sobre una zeolita Beta comercial (Clariant) de [Si / Al]<sub>MOL</sub> = 13. La fase activa se depositó mediante impregnación húmeda utilizando como precursores (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> y Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, en una relación molar Co/P = 1. Se prepararon un total de cuatro muestras utilizando diferentes cantidades de Co (1,5, 2,5, 5 y 10 % en peso de Co). Posteriormente, los catalizadores impregnados se calcinaron a 500 °C y se redujeron a 650 °C en flujo de H<sub>2</sub>. Los materiales resultantes se caracterizaron por fisisorción de Ar, DRX, ICP-OES, TPR-H<sub>2</sub>, TPD-NH<sub>3</sub> y TEM. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tipo tanque agitado (batch) a 240 °C, utilizando 40 bar de H<sub>2</sub> y un 3,3 % en peso de fenol en decalina.

### 3. Resultados y discusión

Los análisis DRX (Fig. 1. A) muestran que, después de la incorporación del fosforo metálico, la estructura zeolítica se conservó con un alto grado de cristalinidad, aunque también se observó cierta formación de especies AlPO<sub>4</sub> en las muestras con mayor contenido de cobalto. Del mismo modo, se detectaron las reflexiones correspondientes a la fase Co<sub>2</sub>P en las muestras con una alta carga del mismo (10-CoP/Beta y 5-CoP/Beta).<sup>3</sup> Sin embargo, en las muestras con baja carga (2.5-CoP/Beta y 1.25-CoP/Beta) no aparece ningún pico adicional en los análisis DRX, lo que sugiere una alta dispersión de la fase de Co, que puede fomentar la interacción con el soporte y dificultar la formación del fosforo. Este es el caso de 1.25-CoP/Beta cuyo consumo de H<sub>2</sub> en los análisis TPR realizados sobre la muestra calcinada y sobre el material reducido fue el mismo. Asimismo, las propiedades ácidas se vieron fuertemente afectadas tras la incorporación de la fase



activa, disminuyendo la acidez del soporte de partida, seguramente debido a la cobertura de los sitios ácidos por las partículas de fosfuro de cobalto.

La Figura 1 (B) muestra la conversión de fenol, así como la distribución de productos en la fase líquida, obtenida utilizando los catalizadores con diferentes cargas de  $\text{Co}_2\text{P}$ . En estas condiciones, como cabe esperar, la conversión disminuye a medida que lo hace la carga de fosfuro de cobalto. La baja actividad obtenida en el caso de 1.25-CoP/Beta se debe al reducido grado de formación de la fase activa, como ya se ha comentado anteriormente, mientras que el elevado rendimiento del catalizador con mayor carga metálica (10-CoP/Beta) se atribuye a su alta actividad de HDO, ya que presentó selectividades muy notables hacia ciclohexano (48 %), molécula resultante de la hidroxilación total de fenol. Sin embargo, la mayor selectividad hacia el producto de interés (ciclohexilfenol) se obtuvo mayor cuando se emplearon catalizadores con una carga de cobalto intermedia (en el rango 2.5 – 5 % en peso de Co). Esos resultados confirman que se requiere una proporción equilibrada entre la densidad de sitios activos para la hidroxilación (necesaria para la producción de ciclohexeno) y los centros con capacidad para activar la reacción de alquilación. Dado que la actividad de alquilación disminuye en orden opuesto al HDO, debido al bloqueo de los centros ácidos por el  $\text{Co}_2\text{P}$  depositado, los mejores rendimientos de ciclohexilfenol se lograron para ese rango de carga intermedio.

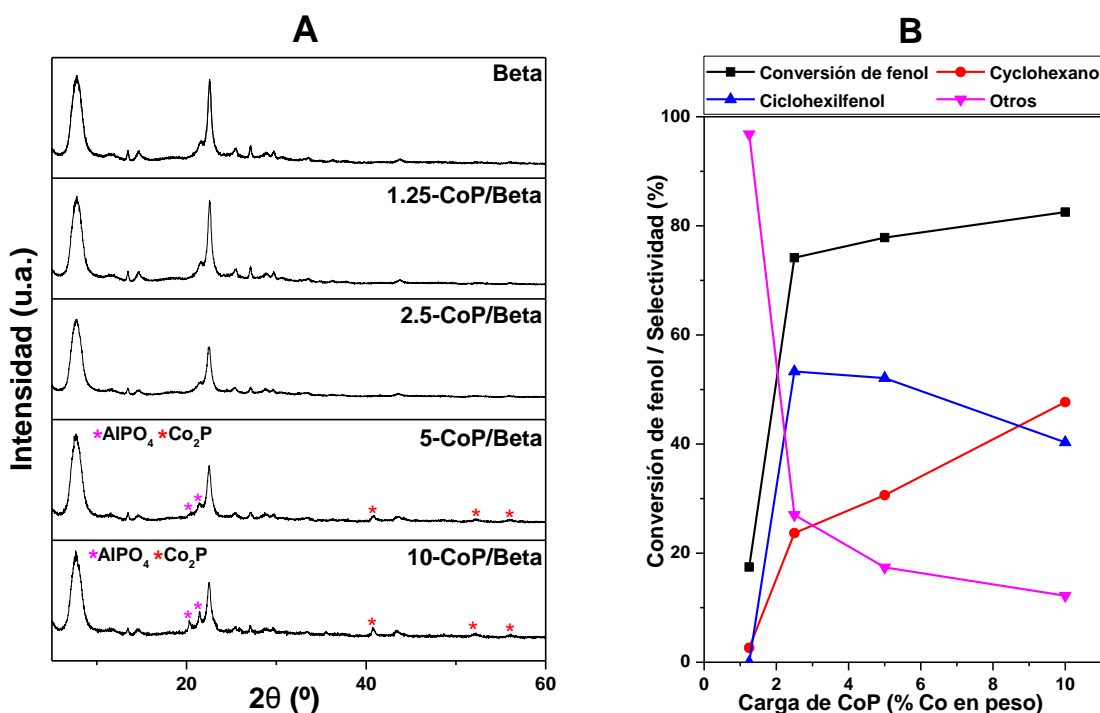


Figura 1. Análisis DRX de la zeolita de partida y catalizadores bifuncionales (A) y conversión de fenol y distribución de productos líquidos (B).

#### 4. Conclusiones

La producción de ciclohexilfenol es posible mediante la utilización de catalizadores heterogéneos bifuncionales con actividad tanto de HDO, aportada por fases con capacidad hidrogenante ( $\text{Co}_2\text{P}$ ), como de alquilación, aportada por centros ácidos. Para lograr una máxima producción del mismo, es necesario un correcto equilibrio entre la actividad de HDO y de alquilación de los catalizadores. En este trabajo, en el que se han empleado catalizadores bifuncionales de  $\text{Co}_2\text{P}$  soportados sobre zeolita Beta ( $\text{Si}/\text{Al}_{\text{MOL}} = 13$ ), los mejores rendimientos se obtuvieron con un contenido comprendido entre un 2,5 y un 5 % en peso de Co.

#### Referencias

- <sup>1</sup> G. D. Yadav and P. Kumar, Appl. Catal., A, 2005, 286, 61.
- <sup>2</sup> A.R. Abdurasuleva, T.P. Royand S.A. Hutchinson, Zh. Org. Khim. 1972, 8(1), 134.
- <sup>3</sup> Cecilia, J. A., Infantes-Molina, A., Rodríguez-Castellón, E., & Jiménez-López, A, J. Hazard. Mater. 2013, 260, 167-175.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.20

## Monolitos recubiertos con Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> Oihana Amorrortu<sup>1</sup> \*, Mario Montes<sup>1</sup>, Oihane Sanz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dpto. Química Aplicada/Facultad de Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), San Sebastián, España

\* [oihanaamorrortu@gmail.com](mailto:oihanaamorrortu@gmail.com)

### 1. Introducción

Los catalizadores estructurados son una alternativa interesante a los reactores convencionales formados por lechos fijos, debido a las ventajas que ofrecen frente a ellos. Los lechos fijos presentan limitaciones, como pueden ser la pérdida de carga y la transferencia de masa y calor. Estos problemas son más notables en reacciones con carácter altamente exotérmico, ya que, si no se consigue extraer eficazmente el calor de la zona de reacción, quedan comprometidas la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. La reacción de hidrogenación del CO<sub>2</sub> o reacción de Sabatier para la generación de metano, es un claro ejemplo de estos problemas. Aunque a alta temperatura aumenta la velocidad de reacción el rendimiento a metano alcanzable está termodinámicamente limitado [1], favoreciéndose la formación de CO como subproducto no deseado.

El sistema catalítico Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es hoy en día el más adecuado para esta reacción. La principal desventaja de los catalizadores basados en Ni son el sinterizado y la desactivación por depósito de carbón cuanto el catalizador se expone a altas temperaturas [2]. Como se ha mencionado anteriormente, la reacción de Sabatier es exotérmica por lo que es importante evitar la posible generación de puntos calientes en el reactor, lo que se podría conseguir con el uso de reactores estructurados metálicos de elevada conductividad térmica. Para la obtención de los catalizadores estructurados, en este trabajo se ha desarrollado el método washcoating o recubrimiento por inmersión, mediante el cual se permite recubrir el sustrato metálico (monolito) mediante su inmersión en una suspensión, obtenida por el método "todo en uno". Esto permite recubrir sustratos estructurados, a la vez que se lleva a cabo la preparación del catalizador en una sola etapa. Es también necesario incorporar aditivos para obtener una suspensión estable y un recubrimiento homogéneo y adherente.

El objetivo de este trabajo es la optimización de las condiciones de preparación de la suspensión de un catalizador 15 % Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para su depósito sobre monolitos de FeCrAlloy®. Para ello, inicialmente, se realizó un estudio de la influencia de la cantidad de aditivo, poli(vinil alcohol) (PVA), y del contenido en sólido en las propiedades catalíticas del catalizador obtenido por secado y calcinación de esta suspensión (catalizador suspendido). Una vez obtenida la formulación adecuada, se recubrieron monolitos mediante washcoating, para obtener tras su calcinación el catalizador estructurado.

### 2. Experimental

Se sintetizaron catalizadores en polvo con un 15 % de Ni soportado en La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por secado y calcinación de una suspensión obtenida por método "todo en uno", que contenía como aditivos alúmina coloidal y PVA. Se evaluó la actividad (500 °C 6 h 1 °C/min, WHSV: 60 L/h g<sub>Cat.</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>: 4/1) de estos catalizadores en polvo para obtener una formulación óptima. Sin embargo, para que esta suspensión fuera adecuada para obtener catalizadores estructurados es necesario ajustar la viscosidad y, por tanto, modificar el contenido en sólido. En consecuencia, se estudió la cantidad de PVA al modificar el contenido en sólido. Se prepararon catalizadores a partir de suspensiones con diferentes contenidos en sólido, manteniendo la relación Ni/PVA y a otros con la relación H<sub>2</sub>O/PVA constante. Se recubrieron monolitos de FeCrAlloy® de diferentes tamaños de canal (2360, 1330, 465 y 289 cpsi), estudiando la adherencia y homogeneidad.

### 3. Resultados y discusión

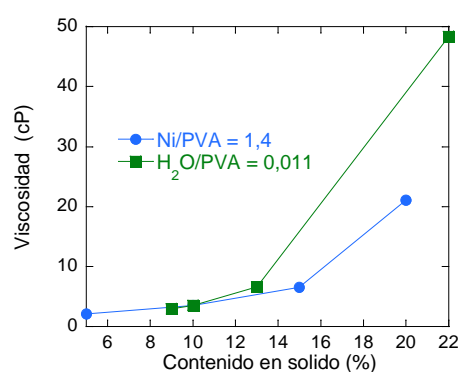
El PVA, en principio, modula la viscosidad y ayuda en el proceso de secado para la obtención de una capa de catalizador sin grietas. Sin embargo, los resultados de actividad revelaron que la incorporación de PVA puede mejorar la actividad catalítica del catalizador (Tabla 1(a)). Se comprobó que esto es debido a que el PVA favorece la dispersión del Ni. Sin embargo, el aumento del contenido de sólidos (sin variar la concentración de PVA) para obtener una viscosidad adecuada que permita recubrir los monolitos, la  $T_{50}$  aumenta, es decir, la actividad disminuye. Por lo que, para obtener una viscosidad adecuada, se aumentó el C.S. manteniendo la relación Ni/PVA en 1,4. Como se observa en la Tabla 1 (b), cuando se mantiene esta relación se consigue que  $T_{50}$  se mantenga con el aumento en el C.S., y así poder trabajar con una viscosidad adecuada sin modificar las propiedades del catalizador (Figura 1).

**Tabla 1.** (a) Resultado del test de actividad de los catalizadores con relación H<sub>2</sub>O/PVA (0,011) constante. (b) Resultado del test de actividad de los catalizadores con relación Ni/PVA (1,4)

	Ni/PVA	-	1,4	2,0	4,0
(a) C.S. (%)		9	10	13	22
$T_{50}$		312	298	311	312

	H <sub>2</sub> O/PVA	0,006	0,010	0,020	0,029
(b) C.S. (%)		5	10	15	20
$T_{50}$		298	298	301	301



**Figura 1.** Influencia del contenido en sólido en la viscosidad de la suspensión de los catalizadores.

Una vez conocida la relación Ni/PVA y C.S. óptimos (Ni/PVA 1,4 y C.S. 16 %), se procedió a recubrir los monolitos de FeCrAlloy®. Se observó que la cantidad de catalizador depositada en los monolitos en cada recubrimiento sigue el orden esperado en función de la densidad de celda (2360 > 1330 > 465 > 289 cps), debido a la variación de la superficie geométrica expuesta. Además, esta cantidad aumenta linealmente, dando lugar a una capa homogénea en todos los casos, lo que fue comprobado mediante microscopía óptica. Finalmente, mediante el test de adherencia se verificó la calidad del recubrimiento, ya que en todos los casos se obtuvieron valores excelentes, superiores al 90 %.

### 4. Conclusiones

Es posible modificar las propiedades reológicas de la suspensión 15 % Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con PVA sin que influya en la actividad de los catalizadores en polvo. De este modo, es posible adecuar la suspensión para su uso en el recubrimiento de sustratos metálicos para la obtención de catalizadores estructurados, dando lugar a recubrimiento apropiados. Para ello, cabe destacar la importancia de mantener la relación de Ni/PVA empleada en este catalizador al modificar la viscosidad, ya que la variación de dicha relación influye en la actividad catalítica de los catalizadores en polvo por su influencia en la dispersión de la fase activa, el Ni.

### Referencias

1. K. Ghaib, K. Nitz, F. Z. Ben-Fares, *Chemie Ingenieur Technik* 88 (2016) 1435–1443.
2. K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, Z. Yu, *Energy Procedia* 105 (2017) 2022–2027.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Gobierno Vasco (IT1069-16) y al MINECO/FEDER (ENE2015-66975-C3-3-R y CTQ2015-73901-JIN).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

## F.21

---

### **Descomposición de amoníaco sobre catalizadores de Rutenio soportados en SiC**

**M. Pinzón-García<sup>1</sup>, J. Díez-Ramírez<sup>1</sup>, A. Romero<sup>1</sup>, P. Sánchez<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, España.

\**Marina.PGarcia@uclm.es*

#### **1. Introducción**

La disminución de las reservas mundiales de petróleo, además de su tendencia de precios al alza y el deterioro del medio ambiente a causa de un modelo económico-energético dependiente de combustibles fósiles, hace que se estén investigando nuevas alternativas energéticas. Entre las más destacadas para su uso en sistemas de locomoción, son las basadas en H<sub>2</sub>. Sin embargo, el potencial del hidrógeno está limitado debido, entre otros factores, a la dificultad de almacenar cantidades importantes del mismo de una forma económica y segura sin alcanzar controvertidas presiones y a la inexistencia de una adecuada red de distribución<sup>1</sup>. Una posible solución a la utilización de H<sub>2</sub> sería emplear otros compuestos como portadores, que pudieran ser transformados en éste en la propia fuente móvil, mediante procesos de conversión adecuados.

El NH<sub>3</sub> presenta un alto contenido en peso de hidrógeno (17,8% o 108 kg H<sub>2</sub>·m<sup>-3</sup> almacenado como líquido a 20 °C y 8,6 bar), los productos de su descomposición están libres de CO<sub>x</sub> y cuenta con una red de distribución y transporte consolidadas. Además, el H<sub>2</sub> puede ser empleado para alimentar celdas de combustible (PEM) o futuros motores de combustión. La cinética de la descomposición de amoníaco varía dependiendo de la temperatura y la concentración de NH<sub>3</sub> en la alimentación<sup>2</sup>, si bien, en cualquier caso, la energía de enlace metal-N es clave en el diseño de catalizadores para la reacción deseada, especialmente a bajas temperaturas.

En este escenario, se ha investigado una amplia gama de sistemas catalíticos monometálicos tales como Ru, Ir, Rh, Pd, Pt, Ni, Co y Fe soportados sobre diversos materiales: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanotubos de carbono (CNT), carbón activado (AC), SiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y óxidos de tierras raras entre otros<sup>3-6</sup>. De entre ellos, el rutenio presenta el valor óptimo, motivo por el cual se ha considerado hasta la fecha la fase activa catalítica más efectiva para la reacción de descomposición de amoníaco, si bien presenta el inconveniente de su elevado coste. No obstante, la actividad catalítica depende no sólo de la elección de la fase activa, sino también del soporte catalítico y el uso de promotores, así como de las condiciones de operación utilizadas.

En esta contribución se ha estudiado la reacción de descomposición de amoníaco sobre catalizadores con diferente carga de rutenio soportados sobre carburo de silicio (β-SiC), que han sido caracterizados por diferentes técnicas. Además, se ha estudiado la influencia de la temperatura, velocidad espacial y condiciones de alimentación en la producción de hidrógeno empleando amoníaco como portador.

#### **2. Experimental**

Se han preparado una serie de catalizadores mediante impregnación de un carburo de silicio comercial (β-SiC SICAT, pellets) con diferente carga metálica. Los materiales han sido calcinados en diferentes atmósferas (aire y nitrógeno) a 500 °C durante una hora, para analizar la influencia de la calcinación en la superficie del catalizador y en la reacción de descomposición. Posteriormente, se llevó a cabo una reducción hasta 500 °C en atmósfera de H<sub>2</sub> (50% H<sub>2</sub> en Ar) con un caudal de 50 ml·min<sup>-1</sup>.

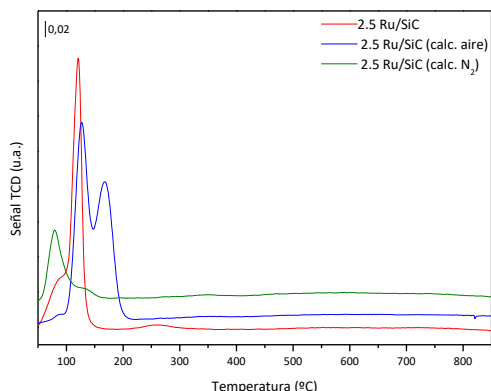
Los materiales fueron caracterizados mediante AA, DRX, área BET y TPR-H<sub>2</sub> (5%H<sub>2</sub>-Ar). Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo (50 cm de longitud y 1 cm de diámetro), alojado en el interior

de un horno equipado con un sistema de control de temperatura; en régimen no isotermo, donde los gases a la salida fueron analizados por un cromatógrafo (*Agilent 7820A*).

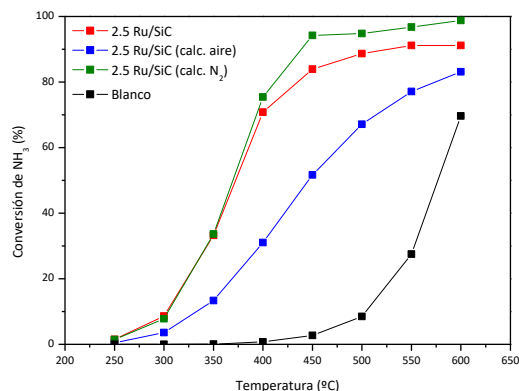
### 3. Resultados y discusión

A continuación se muestran los resultados alcanzados con el catalizador de Ru al que se ha incorporado un 2,5 % en peso de metal. El  $\beta$ -SiC empleado de soporte presentó una superficie específica de  $23,18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , produciéndose un ligero incremento tras la incorporación de Ru,  $A_{\text{BET}}$  de  $35,74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . El perfil de DRX para el soporte y el catalizador con Ru sin calcinar (2,5Ru/SiC) muestran picos a  $2\theta = 36^\circ$ ,  $41^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $72^\circ$  que corresponden a los picos de difracción del  $\beta$ -SiC (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1), respectivamente (PDF 00-20-1129). En cambio, cuando el catalizador se calcina en aire (2,5Ru/SiC calc. aire) a  $500^\circ\text{C}$  aparecen picos a  $2\theta = 28^\circ$  y  $54^\circ$  asociados a  $\text{RuO}_2$  (PDF 00-21-1172). Esta diferencia sobre los sistemas 2.5Ru/SiC y 2.5Ru/SiC calc. aire se puede observar por TPR- $\text{H}_2$ , **Figura 1**. Se observa que ambos catalizadores muestran un pico alrededor de  $120^\circ\text{C}$  relacionado con la reducción de  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{0,7}$ , pero el catalizador calcinado en aire muestra un pico cerca de  $170^\circ\text{C}$  debido a la reducción de  $\text{RuO}_2$ . Sin embargo, el catalizador calcinado en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  puede reducirse a más baja temperatura sin la presencia de especies  $\text{RuO}_2$ .

En la **Figura 2** se observan los resultados experimentales de la conversión de  $\text{NH}_3$  en función de la temperatura para los diferentes sólidos y el blanco a  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  que correspondería a la descomposición térmica del amoníaco, alimentando 100%  $\text{NH}_3$ . Los catalizadores sin presencia de  $\text{RuO}_2$  en su superficie, es decir, el catalizador calcinado en  $\text{N}_2$  muestra mejores valores de conversión, alcanzándose un 95% de conversión a  $450^\circ\text{C}$ .



**Figura 1.** TPR- $\text{H}_2$



**Figura 2.** Conversión de  $\text{NH}_3$  en función de la temperatura

### 4. Conclusiones

A partir de los ensayos en diferentes atmósferas de calcinación se ha podido establecer que la conversión es mayor para el catalizador que ha sido calcinado en atmósfera inerte de nitrógeno (2,5Ru/SiC calc.  $\text{N}_2$ ), alcanzándose un 95% de conversión a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$ .

### Referencias

1. Bell, T., Torrente-Murciano, L., Topics in Catalysis, (2016). 59 (15-16) 1438-1457.
2. Chellappa, A., Fischer, C., Thomson, W., Applied Catalysis A: General, (2002). 227 (1) 231-240.
3. Okura, K., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T., Eguchi, K., Applied Catalysis A: General, (2015). 505 77-85.
4. Yin, S.-F., Zhang, Q.-H., Xu, B.-Q., Zhu, W.-X., Ng, C.-F., Au, C.-T., Journal of Catalysis, (2004). 224 (2) 384-396.
5. Hill, A.K., Torrente-Murciano, L., International Journal of Hydrogen Energy, (2014). 39 (15) 7646-7654.
6. Varisli, D., Elverisli, E.E., Journal of Hydrogen Energy, (2014). 39 (20) 10399-10408.
7. Armenise, S., Cazaña, F., Monzón, A., García-Bordejé, E. Fuel 233 (2018). 851-859.

Proyecto financiado por la JCCM y la UE a través de los Fondos Feder (SBPLY/17/180501/000281).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.22

---

## The influence of synthesis methods on Ni supported on manganese oxide catalysts for methane dry reforming

Huiyan Pan, Xiaowei Chen\*, Juan José Delgado\*

Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cadiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real (Cádiz), E-11510, Spain

\*Corresponding authors: [xiaowei.chen@uca.es](mailto:xiaowei.chen@uca.es), [juanjose.delgado@uca.es](mailto:juanjose.delgado@uca.es)

### 1. Introduction

Methane dry reforming with CO<sub>2</sub> (DRM) to convert two greenhouse gases into CO and H<sub>2</sub> is considered as an alternative process to produce hydrogen and syngas. Plenty of efforts have been made using Ni-based catalysts on different supports, such as alumina<sup>1</sup>. Until to now, only a few work reported Ni supported on manganese oxide support<sup>2,3</sup>. In this abstract, two kinds of preparation methods have been used to synthesize Ni-MnO catalysts. The objective is to compare the influence of preparation methods on the catalytic activity for DRM and find out the reason why there is difference over these samples.

### 2. Experimental

Ni supported on manganese oxide catalysts have been synthesized using two methods. The first method is one-pot hydrothermal method. The synthesis was carried out on a custom-built six-port autoclave and each Teflon vessel has a volume of 150 mL. 50 mL of aqueous solution with a concentration of potassium permanganate of 62.6 mM and nickel nitrate 15.7 mM was added to Teflon liner vessels. 5 mL of absolute ethanol was added dropwisely to the above mentioned aqueous solution. The autoclave was heated to 100 °C with a rotating speed of 50 rpm and kept at this temperature for 12 h. After cooling down to room temperature, the sample was dried at 70 °C overnight. The sample was also calcined at 500 °C for 6 h in a muffle oven. The obtained sample is labeled as 0.25Ni-MnO<sub>x</sub> (0.25 is Ni/Mn molar ratio). The second method is incipient wetness impregnation method. 4.8 mL of the prepared Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution (1.49 M) was dropwisely added to 3 g of cryptomelane. Then the sample was dried at 100 °C overnight and calcined at 500 °C for 6 h in a muffle oven. The obtained sample is coded as imp 0.25Ni-MnO<sub>x</sub>.

The catalytic assays for DRM of Ni-manganese oxide samples were carried out in a U-type quartz reactor. Before the reaction, 50 mg of catalyst diluted by 100 mg of SiC was pretreated in a 5% H<sub>2</sub>/Ar flow (60mL/min) at 500 °C for 1 h and then switched to pure He and heated to 750 °C for 0.5 h. The reaction mixture is 25 mL/min CH<sub>4</sub> and 25 mL/min CO<sub>2</sub>. DRM reaction lasts for 24 h at 750 °C. The gas mixture from outlet of the reactor was analyzed by a Bruker 450 gas chromatograph equipped with a thermal conductive detector.

### 3. Results and discussion

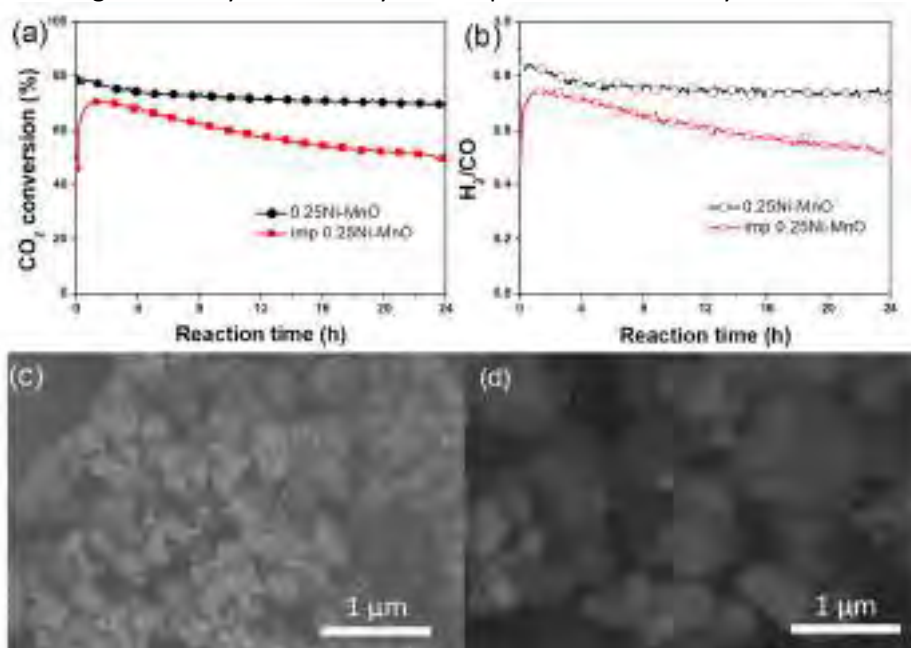
Both catalysts were characterized by X-ray diffraction technique, firstly. The diffraction peaks of cryptomelane phase nearly can't be observed over 0.25Ni-MnO<sub>x</sub> catalyst, while Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMnO<sub>3</sub> are the main phases for the sample synthesized by one-pot hydrothermal method. On the other hand, the XRD pattern of imp 0.25Ni-MnO<sub>x</sub> keeps the crystal structure of the support of cryptomelane and some new diffraction peaks at 43.3° and 63.2° appear, which can be assigned to the {200} and {220} planes of NiO. This result reveals that NiO particles are formed on the surface of the support for imp 0.25Ni-MnO<sub>x</sub>.

After reduction at 500 °C, the BET surface areas of both catalysts are 4 and 2 m<sup>2</sup>/g, respectively. They are coded as 0.25Ni-MnO and imp 0.25Ni-MnO. ICP results indicate that the Ni loadings over both catalysts are

very close to their theoretical values, with a Ni/Mn ratio of 0.255 and 0.257, respectively. XRD results show that both of samples are reduced to metallic Ni and MnO phases after reduction.

Figures 1a and 1b demonstrate CO conversion and H<sub>2</sub>/CO ratio during 24 h of DRM over the reduced catalysts. It can be observed that the 0.25Ni-MnO catalyst prepared by one-pot hydrothermal method exhibits higher and more stable CO<sub>2</sub> conversion than imp 0.25Ni-MnO catalyst synthesized by incipient wetness impregnation method. Meanwhile, it also shows higher H<sub>2</sub>:CO ratio than the impregnated catalyst.

Figures 1c and 1d are back scattering electron microscopy (BSE) images of both reduced catalysts. The brighter particles are Ni and the bigger and darker particles are MnO supports. For the 0.25Ni-MnO catalyst, the Ni particle sizes are homogeneous and in the range of 20 to 160 nm. HRTEM results suggest that there are around 15% Ni particles less than 10 nm. However, the crystal size of Ni over imp 0.25Ni-MnO in Figure 1d is not as homogeneous as the 0.25Ni-MnO sample synthesized by one-pot hydrothermal method. Some big bright Ni particles are up to 300 nm, which are much bigger than that of 0.25Ni-MnO catalyst. Element mapping analysis of both spent catalysts indicates that carbon nanofibers formed over 0.25Ni-MnO catalyst and it can be consumed during reaction. Almost no carbon was observed the spent imp 0.25Ni-MnO catalyst. The smaller Ni particles over 0.25Ni-MnO is anti-sintering, which can be the main explanation of its higher activity and stability than imp 0.25Ni-MnO catalyst.



**Figure 1.** (a) CO<sub>2</sub> conversion and (b) H<sub>2</sub>/CO molar ratio during DRM; back scattering electron microscopy images of (c) 0.25Ni-MnO and (d) imp 0.25Ni-MnO catalysts.

#### 4. Conclusions

The one-pot hydrothermal preparation method leads to smaller and more homogeneous Ni particles on MnO, which is also attributed to its higher catalytic activity for methane dry reforming.

#### 5. Acknowledgement

This work has been supported by the Ministry of Science, Innovation and Universities of Spain with project reference numbers of MAT2013-50137-EXP, MAT2013-40823-R and ENE2017-82451-C3-2-R. H. Pan is grateful for financial support to accomplish the PhD study from Chinese Scholarship Council.

#### Referencias

- 1 S. Das, A. Bag, R.K. Gupta, M. Sengupta, A. Bordoloi, ACS Appl. Energy Mater. 1 (2018) 4414–4419.
- 2 A. Gili, L. Schlicker, M.F. Bekheet, O. Görke, S. Penner, M. Grünbacher, T. Götsch, P. Littlewood, T.J. Marks, P.C. Stair, R. Schomäcker, A. Doran, S. Selve, U. Simon, A. Gurlo, ACS Catal. 8 (2018) 8739–8750.
- 3 P. Littlewood, X. Xie, M. Bernicke, A. Thomas, R. Schomäcker, Catal. Today 242 (2015) 111–118.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.23

## Liquid phase *in-situ* hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni-based CeO<sub>2</sub>-C supported nanocatalysts

W. Jin<sup>1</sup>, L. Pastor-Pérez<sup>1,2</sup>, J.J. Villora-Picó<sup>2</sup>, S.Gu, A. Sepúlveda-Escribano<sup>2</sup>, T. R. Reina<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Chemical and Process Engineering Department, University of Surrey, Guildford, UK

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Alicante, Spain

\*Autor principal: [t.ramirezreina@surrey.ac.uk](mailto:t.ramirezreina@surrey.ac.uk)

### 1. Introduction

Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) is a fundamental technology to achieve the effective upgrading of bio-oil with low emission. Currently, the widespread implementation of HDO is limited by the supply of high pressure H<sub>2</sub> (4-20 MPa). To date, several methods (*e.g.* catalytic transfer hydrogenation (CTH), reforming followed by HDO, the combination of metal oxidation with water and HDO and non-thermal plasma (NTP) technology<sup>1</sup>) have been proposed which could achieve the deoxygenation with *in-situ* hydrogen generation. It is noteworthy that metal oxidation with H<sub>2</sub>O (*i.e.* Zn) followed by subsequent HDO is an attractive approach due to cheap water is used as the hydrogen source. Nevertheless, the regeneration of metal requires high energy input<sup>2-3</sup> limiting its industrial application. Undoubtedly, it is ideal to use water as the hydrogen source during HDO process considering readily available and cheap advantages of water over other candidates. Accordingly, we propose a novel HDO method to realize the *in-situ* HDO suppressing the supply of external H<sub>2</sub>. It is envisioned that water would undergo splitting on the catalytic surface to produce hydrogen. Hydrogen can further participate in the HDO of bio-oil to facilitate the oxygen removal purpose. Ni-based catalysts are promising candidates for *in-situ* HDO process by tuning the support composition and/or including promoters to adjust their catalytic functions. In this work, Ni-based CeO<sub>2</sub> and/or activated carbon supported catalysts were synthesized, characterized and tested in guaiacol HDO water-only reaction system. This novel method brings a new perspective in the development of economically viable bio-oil upgrading technologies.

### 2. Experimental

CeO<sub>2</sub>-C (10 wt.% CeO<sub>2</sub>) was prepared in advance before the synthesis of Ni-based catalysts. Five catalysts namely, Ni/CeO<sub>2</sub>, NiMo/CeO<sub>2</sub>, Ni/C, Ni/CeO<sub>2</sub>-C and NiMo/CeO<sub>2</sub>-C (with 15 wt.% Ni and 2 wt.% Mo) were synthesized by wet impregnation method and characterized by H<sub>2</sub>-TPR, XRD, N<sub>2</sub>-adsorption, TEM, XPS and Raman analysis. Prior to the activity tests, catalysts were activated at 400 °C for 1h under H<sub>2</sub> atmosphere. The catalytic performances of catalysts for guaiacol HDO process were tested in a high pressure batch reactor (Parr Series 5500 HPCL Reactor) by feeding 50 mL of a 0.01 mg/mL guaiacol solution and 200 mg of catalyst at 250 °C for 4h. After the reaction, the catalyst was collected by filtration. Products were separated from water by using ethyl acetate and then analyzed by GC/FID and GC/MS.

### 3. Results and discussion

The XRD patterns of Ni-based catalysts after activation were shown in Figure 1. It is clear that ceria and Ni dispersion are much better when activated carbon are used as primary support. The Ni and ceria particle sizes are smaller in the carbon supported materials. The textural properties summarised in Table 1 also indicate the suitability of activated carbon to achieve large surface areas. The catalytic performance of all



studied catalysts is presented in Figure 2. C-containing catalysts exhibited higher activity compared to CeO<sub>2</sub> supported catalysts. For instance, 22 % conversion of guaiacol is obtained in HDO over Ni/CeO<sub>2</sub>-C catalyst, which is a significant result in the case of water-only HDO reaction system. Regarding the characterization

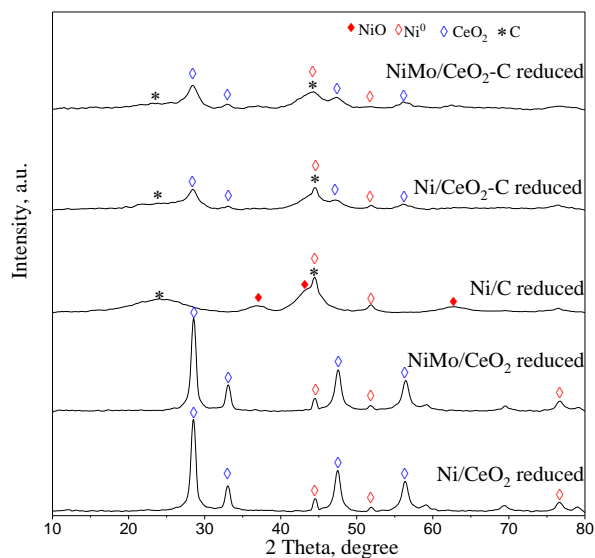


Figure 1 XRD patterns of reduced catalysts

Table 1 Textural properties of catalysts

	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cc/g) <sup>a</sup>	V <sub>total</sub> (cc/g)
Ni/CeO <sub>2</sub>	78	0.029	0.064
NiMo/CeO <sub>2</sub>	46	0.017	0.069
Ni/C	1062	0.378	0.85
Ni/CeO <sub>2</sub> -C	1027	0.368	0.79
NiMo/CeO <sub>2</sub> -C	1017	0.364	0.79

of spent samples, no metal sintering and minor concentration of carbon deposition were observed in the TEM images (Figure 3) and also by XRD and Raman.

#### 4. Conclusions

A novel approach consisting on the combination of water splitting and subsequent hydrodeoxygenation (HDO) is proposed in this work with the aim to suppress the supply of H<sub>2</sub> to the HDO reactor. CeO<sub>2</sub>-C supported catalysts performed high HDO ability compared to CeO<sub>2</sub>-supported catalysts in guaiacol *in-situ* HDO process. The high HDO activity of CeO<sub>2</sub>-C supported catalysts is likely attributed to the high dispersion and small particle size of active phase along with the high surface area of catalysts. The proposed novel method by using available and cheap water as hydrogen source in HDO reaction is an interesting alternative which opens new research possibilities to achieve low-cost bio-oil upgrading process.

#### References

- Jin, W.; Pastor-Perez, L.; Shen, D.; Sepúlveda-Escribano, A.; Gu, S.; Reina, T. R., *ChemCatChem* **2019**, 11, 924-960.
- Cheng, S.; Wei, L.; Alsowijk, M. R.; Corbin, F.; Julson, J.; Boakye, E.; Raynie, D., *Journal of the Energy Institute* **2018**, 91, 163-171.
- Cheng, S.; Wei, L.; Julson, J.; Muthukumarappan, K.; Kharel, P. R.; Cao, Y.; Boakye, E.; Raynie, D.; Gu, Z., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, 74, 146-153.

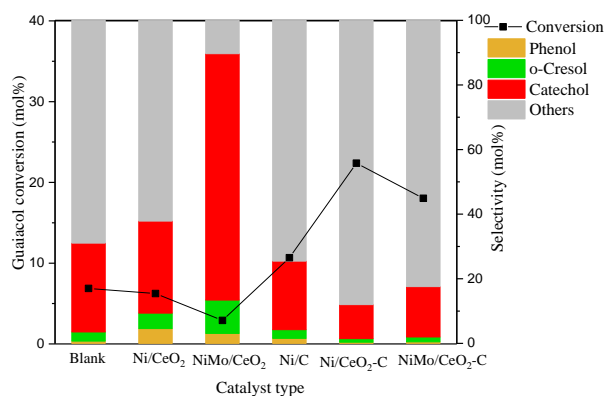


Figure 2. Activity of catalysts during *in-situ* HDO process

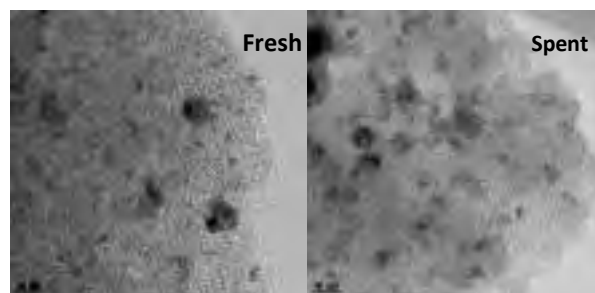


Figure 3. Selected TEM images of Ni/CeO<sub>2</sub>-C

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.24

## Catalytic FAEE production from oleic acid and ethanol by using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and two valorised biowaste solids from red grape and red currant as catalysts.

José Miguel Hidalgo Herrador\*, Zdeněk Tišler, Jakub Fraczkak

Research Department, Unipetrol Centre for Research and Education, Revoluční 1521/84, 400 01, Ústí nad Labem, Czech Republic

\**José Miguel Hidalgo Herrador: jose.hidalgo@unicre.cz*

### 1. Introduction

Research into renewable sources of energy has been largely carried out because of the increasing energetic demand and the need of reducing the consumption of fossil fuels.<sup>1</sup> Biodiesel is a largely studied biofuel obtained from lipids consisting mainly in fatty acid methyl ester (FAME). However, ethanol and other alcohols can be used. In the case of using vegetable oil the catalyst used is standardly alkaline such as NaOH to form the methoxide (reacting with methanol) which finally reacts with the oil forming the biodiesel-FAME. However, when the feedstock contains more than 1 % of free fatty acids (FFA), the saponification reaction can be a serious obstacle decreasing the yield to esters. In those cases, acid catalysts can be used for tests using feedstocks with high content of FFA.<sup>1,2</sup> Fatty acid ethyl esters (FAEE) can be an alternative to FAME depending on the availability of the feedstock (ethanol and/or methanol). The aim of this work was the exploring of the esterification reaction using oleic acid and ethanol by using commercial alumina and solid waste residues as catalysts.

### 2. Experimental

Oleic Acid (>65 % oleic acid + C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> FFA 32 %) and ethanol (99.8 %) from company Penta s.r.o. (Czech Republic) were used as feedstock. Commercial  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from company Sasol co. and two carbonaceous solids from biowaste were used as catalysts. The two biowaste solids were obtained from the pressing of red currant (for the obtaining of redcurrant jam) and red grape (for the obtaining of grape juice). Then, these solids were dried for 24 h at 110 °C. Finally, they were heated under nitrogen (8.3 °C min<sup>-1</sup> from room temperature to 450 °C and 1 h at 450 °C in nitrogen atmosphere at P<sub>initial</sub> = 0 bar). The two new catalysts were called RC (from red currant) and RG (from red grape). RC and RG were characterized by FT-IR (attenuated total reflectance technique (ATR) and TGA (O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>). The autoclave 4575/76 with a "4848B" controller delivered by Parr Instruments Company was used for the synthesis of the two biowaste derived catalysts and for all tests. Oleic acid and ethanol were introduced into the reactor-autoclave in a volume ratio of oleic acid:ethanol of 1:3 (total amount of 100 g). Then, the catalyst was introduced (10 g) and the reactor closed and flushed with nitrogen to remove air residues. Finally, the autoclave was pressurized to 40 bar (N<sub>2</sub>) and hermetically closed. Autoclave was stirred at 500 rpm. The temperature was increased from ambient temperature (24 °C) to 100 °C. Liquid samples were collected (2 ml) at t= 0, 15, 30, 45, 60, 75 and 90 minutes. Products were analyzed by simulated distillation (SIMDIS) performed by gas chromatography following the ASTM D2887. GC/MS was also used to identify all compounds.

### 3. Results and discussions

The synthesis of RG and RC (heating the biowastes at 450 °C in autoclave) resulted in gases production with high contents of carbon dioxide, methane and hydrogen (Fig. 1). For autoclave tests, the yield to FAEE

decreased with the time on stream (TOS) indicating that the reaction at these conditions reverted with TOS producing FFA, ethanol from FAEE and water (Fig. 2). Commercial  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was the most active catalyst with a yield of 90 wt% to FAEE. However, the yield to FAEE decreased at TOS = 45-60 min from 90 to 32 wt%.

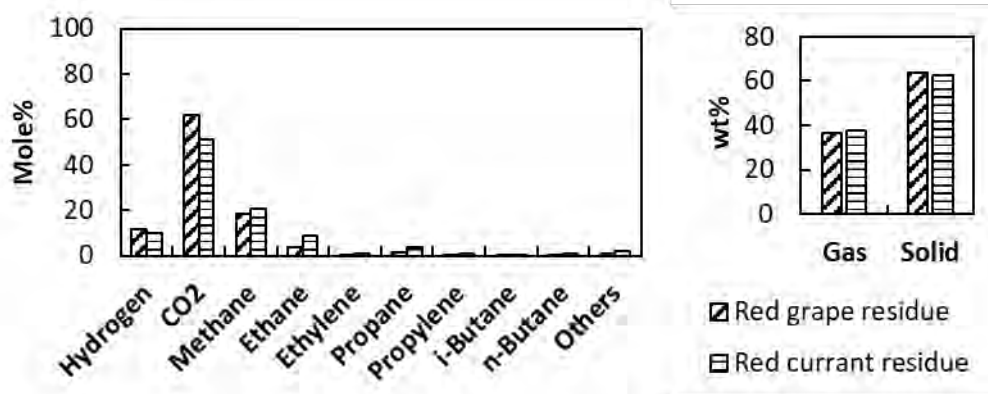


Figure 1. RGA analyses of gaseous products and mass balance after tests using RC and RG.

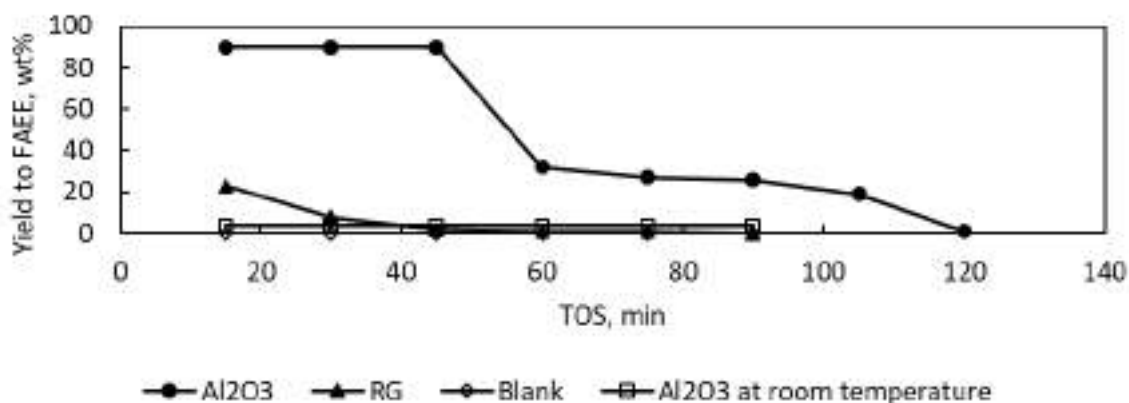


Figure 2. FAEE yields for RG,  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (at 100 °C and room temperature) and blank tests (RC results not included in the abstract).

More detailed results will be further presented during the conference.

#### 4. Conclusions

$\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and RG resulted to be active materials for the FAEE production avoiding the use of corrosive acids. A decreasing of the yield was found with the time of stream which was accompanied with and increasing of the water content in the product-mixtu

#### Acknowledgements

The publication is a result of the project Development of the UniCRE Centre (LO1606) which has been financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (MEYS) under the National Sustainability Programme I. The result was achieved using the infrastructure of the project Efficient Use of Energy Resources Using Catalytic Processes (LM2015039) which has been financially supported by MEYS within the targeted support of large infrastructures.

#### References

1. I.L. Lucena, R.M.A. Saboya, J.F.G. Oliveira, M.L. Rodrigues, A.E.B. Torres, C.L. Cavalcante, E.J.S. Parente, G.F. Silva, F.A.N. Fernandes, Fuel 90 (2011) 902-904.
2. M.K. Lam, K.T. Lee, Fuel Process. Technol. 92 (2011) 1639-1645.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.25

## Towards a sustainable technology for H<sub>2</sub> production: Direct lignin electrolysis in a continuous-flow PEM reactor

Angel Caravaca <sup>1\*</sup>, W.E. Garcia-Lorefice <sup>1,2</sup>, S. Gil <sup>1</sup>, A. de Lucas-Consuegra <sup>2</sup>, P. Vernoux <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5256, IRCELYON, 2 Avenue Albert Einstein, Villeurbanne, F-69622, France.

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, University of Castilla-La Mancha, Ciudad Real, Spain

\*Autor principal: [angel.caravaca@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:angel.caravaca@ircelyon.univ-lyon1.fr)

### 1. Introduction

To this date it is well known that H<sub>2</sub> is an excellent energy carrier, which is expected to play a key role in near-future energy systems. Water electrolysis has gained much attention lately, since it allows to produce pure H<sub>2</sub> quick and conveniently. Its main drawback is related to its high electrical energy requirements, which makes the process economically unattractive <sup>1</sup>. In this sense, the electrolysis of organic molecules (methanol, ethanol <sup>2</sup>, bioethanol <sup>3</sup>, etc.) allows to produce pure H<sub>2</sub> with much lower power demands. Lignin is one of the most abundant bio-polymers in nature. Nowadays, about 50 million tons of lignin are produced annually as a waste stream of the Kraft pulping industry for cellulose production <sup>4</sup>. In this study we propose, for the very first time in literature, to perform the direct electrolysis of lignin-based solutions in Polymer Electrolyte Membrane reactors under continuous operation mode to produce pure H<sub>2</sub>.

### 2. Results and discussion

Figure 1a shows a basic scheme for the PEM electrolysis operation. Briefly, considering the alkaline membrane as a pure OH<sup>-</sup> conductor, the application of positive polarizations leads to the electro-reduction of H<sub>2</sub>O in the cathode, with the subsequent production of pure H<sub>2</sub> and OH<sup>-</sup> ( $\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{ H}_2$ ). The OH<sup>-</sup> ions will then migrate, through the polymeric membrane, to the anode, leading to the electro-oxidation of the lignin ( $\text{Lignin} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Lignin-ox} + \text{e}^-$ ), and therefore to the production of lignin oxidation products (denoted as "lignin-ox"). When water is introduced in the anode instead of lignin, O<sub>2</sub> evolution takes place ( $2 \text{ OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{ O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ ).

The comparison between water and lignin electrolysis (Fig. 1b) clearly demonstrates for the very first time that the addition of lignin to the anode leads to a significant production of pure H<sub>2</sub> in the cathode. These results can be explained based on the lignin electro-oxidation at the anode, which allows to dramatically decrease the energy requirements compared to water electrolysis. In addition, the influence of the reaction temperature was studied (Fig. 1c), demonstrating that an increase of the reaction temperature gives rise to an enhanced production of pure H<sub>2</sub>. It could be mainly attributed to the enhanced kinetics of the electrochemical reactions involved in the electrolysis process.

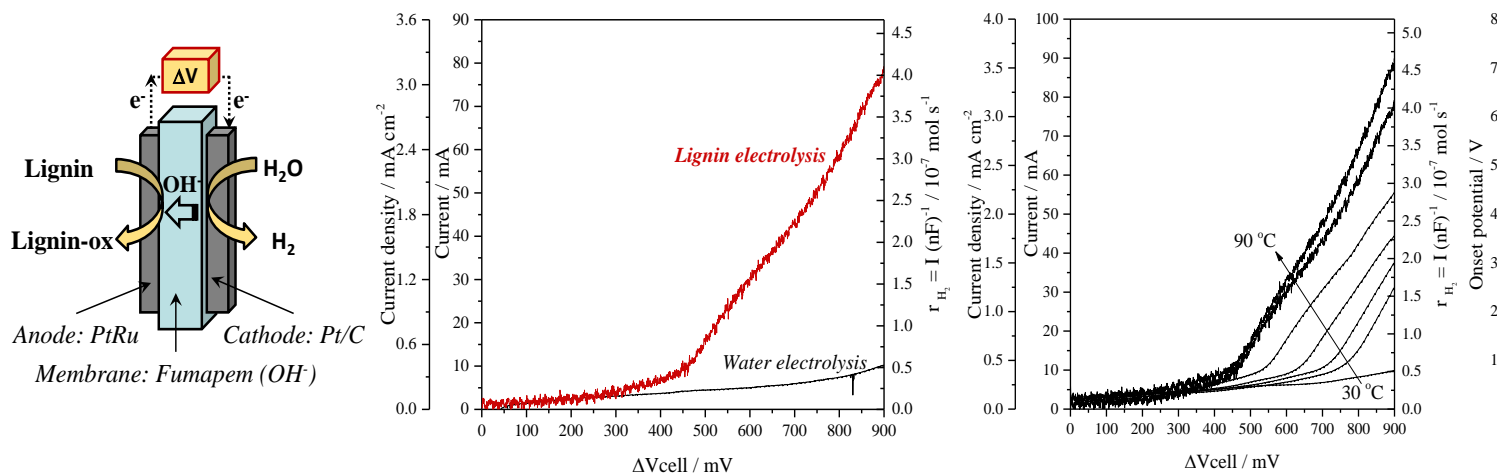


Fig 1. a) Scheme of the overall lignin electrolysis process in a PEM reactor working in continuous-flow mode; b) Influence of the presence of lignin in the anodic compartment at 80 °C; c) Influence of the reaction temperature during lignin electrolysis. Anode: Lignin 10 g L<sup>-1</sup> in NaOH 1 M, 2.5 ml/min (lignin electrolysis), or NaOH 1 M, 2.5 ml/min (water electrolysis). Cathode: NaOH 1 M, 2.5 ml/min.

### 3. Conclusions

The following conclusions could be obtained from this study:

- Polymer Electrolyte Membrane-based reactors have been, for the first time, used to perform the electrolysis of lignin-based alkaline solutions in continuous-flow mode.
- This configuration allows to obtain hydrogen at the cathode at much lower electrical potentials (starting at ~0.45 V) compared to conventional water electrolysis.
- Working at high temperatures (< 90 °C) allows to maximize the electrolysis performance (and therefore the production of H<sub>2</sub>) due to the enhanced kinetics and conductivity of the polymeric membrane.
- Cyclic voltammetry experiments have demonstrated that lignin electro-oxidation undergoes at potentials much lower than that needed for O<sub>2</sub> evolution. In addition, the electrolysis performance was stable along the different cycles, which seems to indicate that the system did not suffer a significant deactivation during the electrolysis experiments.

### 4. References

- <sup>1</sup> K. Zeng, et al., Prog. En. Combust. Sci., 2010, *36*, 307
- <sup>2</sup> A. Caravaca, et al., IJHE, 2012, *37*, 9504
- <sup>3</sup> A. Caravaca, et al., Appl. Catal. B, 2013, *134-135*, 302
- <sup>4</sup> O. Movil-Cabrera, et al. Biomass Energy, 2016, *88*, 89

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

## F.26

### Efecto del método de preparación del TiO<sub>2</sub> (sol-gel ó hidrotermal) en sus propiedades y actividad en la oxidación fotocatalítica de propeno

**Laura Cano-Casanova\***, Ana Amorós-Pérez, María Ángeles Lillo-Ródenas, María del Carmen Román-Martínez

Dpto. de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales-IUMA, Universidad de Alicante, Alicante, España

\* [laura.cano@ua.es](mailto:laura.cano@ua.es)

#### 1. Introducción

La implementación de técnicas eficientes para la eliminación de COVs, especialmente en concentraciones bajas, es difícil y costosa, siendo la oxidación fotocatalítica con TiO<sub>2</sub> una alternativa adecuada<sup>1</sup>. Existe un interés creciente por desarrollar fotocatalizadores basados en titanía más eficientes y por emplear para ello procedimientos de síntesis simples y amigables con el medioambiente. Los métodos sol-gel e hidrotermal se encuentran entre estos procedimientos y, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos con ambos, en este estudio se han preparado dos series análogas de titanias preparadas con estos dos métodos, empleando ácido clorhídrico como medio de hidrólisis en concentración variable (0, 0.8, 1, 5 y 12 M). Así pues, se analiza cómo afecta el método de síntesis a las propiedades de los catalizadores y a su actividad fotocatalítica para la oxidación de propeno<sup>2</sup>.

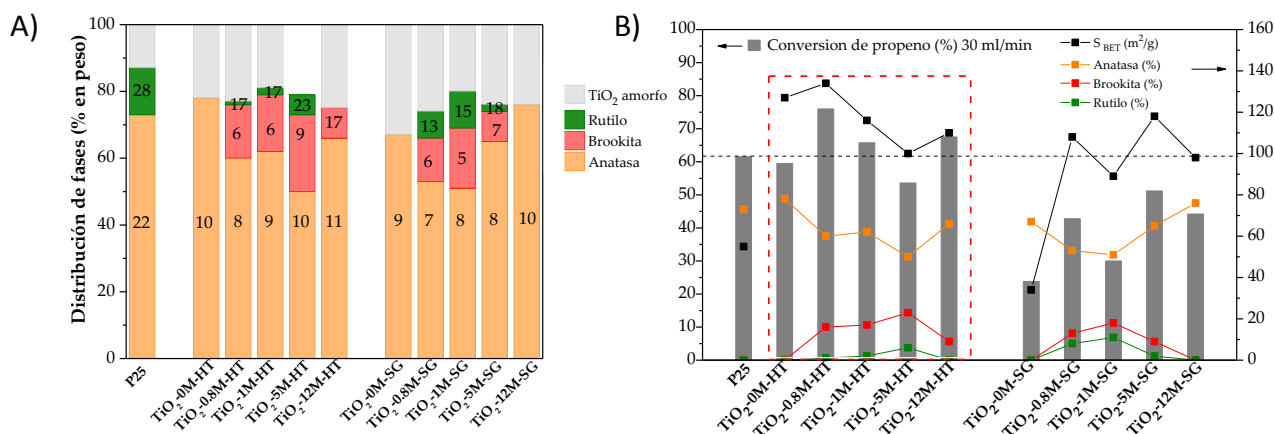
#### 2. Experimental

Tanto para la síntesis sol-gel (SG) como hidrotermal (HT), se prepara una mezcla con 4 ml de tetraisopropóxido de titanio (TTIP) y 20 ml de etanol; y tras 1h de agitación y 30 min en baño de ultrasonidos, se añade una disolución de 10 ml de etanol y 4 ml de HCl (de concentración 0.5, 0.8, 1.0, 5.0 o 12.0 M). En el método SG, transcurrido este tiempo el producto se seca a 100 °C durante 12 horas. En la síntesis HT la mezcla obtenida se transfiere a un autoclave y se mantiene a 180 °C durante 12 horas y luego el producto se seca a 100 °C durante 12 horas. Tanto las muestras SG como HT se someten a un tratamiento térmico en una mufla a 350 °C (5 °C/min, 2 horas). Los materiales sintetizados se han nombrado TiO<sub>2</sub>-XM-SG y TiO<sub>2</sub>-XM-HT, siendo XM la concentración molar de la disolución de HCl utilizada en la síntesis (0M se utiliza para muestras preparadas sin HCl). Se ha utilizado TiO<sub>2</sub>-P25 (Degussa) como material de referencia. Los fotocatalizadores preparados han sido caracterizados mediante distintas técnicas: adsorción de gases, DRX y UV-vis. Los tests de oxidación fotocatalítica de propeno se han llevado a cabo en las siguientes condiciones: 0.11 g de fotocatalizador, flujo de propeno (100 ppmv) en aire (30 ó 60 ml/min), temperatura ambiente y lámpara UV (TL8W/05 FAM, Philips) de  $\lambda = 365 \text{ nm}^3$ . La concentración de propeno a la salida del reactor se determina mediante espectrometría de masas (Balzers, Omnistar GSD 301 O1).

#### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1A se presenta la distribución de fases cristalinas y la proporción de titanía amorfa de las muestras preparadas. Se observa que, tanto la presencia de HCl como su concentración, tienen un gran efecto en la distribución de fases, diferente para los dos métodos de preparación<sup>4</sup>, pero no afectan significativamente al grado de cristalinidad (en la mayoría de las muestras preparadas el contenido en TiO<sub>2</sub> amorfo varía entre 19 y 26%). Solo en la muestra TiO<sub>2</sub>-0M-SG el contenido de TiO<sub>2</sub> amorfo es ligeramente mayor, 33%, lo que parece indicar que en el método sol-gel es necesaria la presencia de HCl para mejorar la cristalización, mientras que en condiciones hidrotermales (180 °C, 12 h), el proceso de cristalización está más favorecido y la ausencia de HCl es menos significativa. Comparando las propiedades texturales de las

muestras preparadas por ambos métodos se concluye que, en general, la síntesis hidrotermal permite obtener  $\text{TiO}_2$  con mayor superficie específica y volumen de poro.



**Figura 1.** A) Distribución de fases cristalin y proporción de titania amorfa en las muestras  $\text{TiO}_2$ -HT y  $\text{TiO}_2$ -SG. Los números en las barras indican tamaño medio del cristal (nm) de cada fase. B) Conversión de propeno (flujo=30 ml/min),  $S_{\text{BET}}$  y cantidad (% en peso) de cada fase cristalin en las muestras  $\text{TiO}_2$ -HT y  $\text{TiO}_2$ -SG.

En la Figura 1B se presentan datos de conversión de propeno, de superficie BET y de proporción de fases cristalin en las muestras preparadas. Se observa que los fotocatalizadores SG son claramente menos activos que los análogos HT y que la mayoría de estos son más activos que la titania comercial P25. También se observa que la actividad se correlaciona muy bien con los valores de la superficie BET, de manera que la superficie específica influye positivamente en la actividad. Por otro lado, cuanto mayor es el contenido de anatasa y más bajos son los contenidos de brookita y de rutilo, mayor es la actividad fotocatalítica obtenida.

#### 4. Conclusiones

Se han preparado fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  mediante síntesis sol-gel e hidrotermal en condiciones suaves empleando HCl de concentración variable y en ausencia del mismo. Cuando se usa HCl, su concentración influye en el desarrollo de las fases cristalin de  $\text{TiO}_2$ . El método HT permite obtener una mayor cantidad de anatasa. En el método SG, la presencia de ácido es necesaria para mejorar la cristalización y obtener muestras con una buena superficie específica. En general, las muestras de  $\text{TiO}_2$ -HT tienen mayores áreas superficiales y volúmenes de poro que las de  $\text{TiO}_2$ -SG. Los catalizadores  $\text{TiO}_2$ -HT son más activos en la fotooxidación de propeno que los  $\text{TiO}_2$ -SG ó P25. La superficie específica y el contenido en anatasa parecen ser los parámetros que influyen más significativamente en la actividad fotocatalítica para la aplicación estudiada.

Los autores agradecen la financiación económica a los proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades) y VIGROB-136 (UA).

#### Referencias

1. G. M. Zuo, Z. X. Cheng, H. Chen, G. W. Li and T. Miao, *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 158–163.
2. L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M. Á. Lillo-Ródenas and M. C. Román-Martínez, *Materials* 11 (2018) 2227-2245
3. M. Ouzzine, M. A. Lillo-Ródenas and A. Linares-Solano, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 333–343.
4. L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M. Ouzzine, M. A. Lillo-Ródenas and M. C. Román-Martínez, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 645–653.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.27

## Reduced graphene oxide incorporation to photocatalytic zinc oxide surfaces: effects on antimicrobial activity and reusability

**Laura Valenzuela**<sup>1\*</sup>, Ana Iglesias Juez<sup>2</sup>, Belén Bachiller Baeza<sup>2</sup>, Marisol Faraldos<sup>2</sup>, Ana Bahamonde<sup>2</sup>, Roberto Rosal<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, University of Alcalá, E-28871 Alcalá de Henares, Madrid, Spain

<sup>2</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain

\*[laura.valenzuela@uah.es](mailto:laura.valenzuela@uah.es)

### 1. Introduction

Photocatalytic antimicrobial coatings involving metal oxide nanoparticles have shown promising potential for inactivating a wide range of microorganisms preventing transmission and infection problems<sup>1</sup>. ZnO attracts considerable technological interest due to its large variety of nanometric architectures with peculiar optical and electronic properties<sup>2</sup>. On the other hand, the unique two-dimensional structure of graphene related materials have distinctive electronic, thermal and mechanical properties<sup>3</sup>. The aim of this work was to combine the remarkable electrical properties offered by reduced graphene oxide (rGO) with the high antibacterial performance of ZnO nanoparticles<sup>4</sup> to prepare improved photoactive bactericidal surfaces. The bioactivity of ZnO and ZnO-rGO coatings was assayed by means of cultures of the gram-positive bacterium *Staphylococcus aureus* and the reusability was evaluated by repeating cell viability tests under identical conditions for several consecutive cycles.

### 2. Experimental

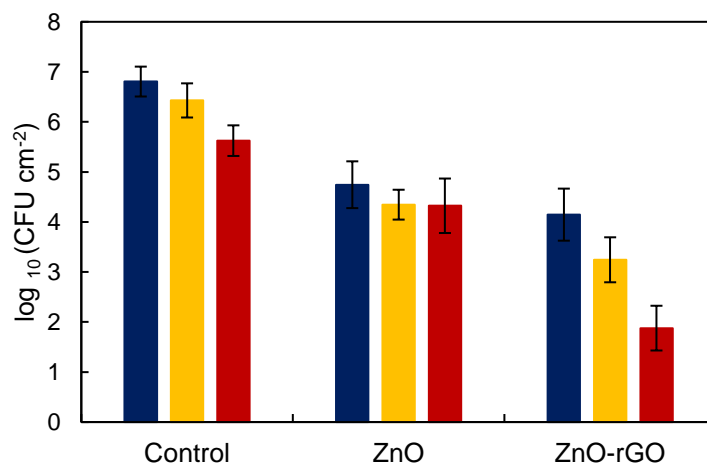
Zinc oxide nanoparticles were synthesized by sol-gel method using zinc acetate dihydrate, methanol and tetramethylammomium hydroxide as precursor, dispersing medium and base, respectively. After aging for 48 hours, a stable sol was obtained and 2% (w/w) graphene oxide (GO) was added. The resultant suspension was deposited on glass substrates by spin-coating process using a 0.2 seconds dynamic dispense at 500 rpm followed by 15 second acceleration and drying steps at 1500 and 3500 rpm, respectively. After spin-coating, the substrates were dried at 150 °C for 10 minutes to evaporate the residual solvent and the procedure was repeated to obtain ten layers of coating. The final coated specimens were calcined at 300 °C for 1 hour to obtain the ZnO-rGO nanocomposite film. The samples were characterized by XRD, Raman, UV-Visible, TEM and SEM. Adhesion tests were performed. The wettability and hydrophobicity were also determined.

The bioassays were conducted using two different exposure methodologies using either aerosol spraying, or liquid phase contact. After 20 hours of incubation, the samples were irradiated using a UV lamp emitting at 365 nm with an irradiance of 110.5 mW cm<sup>-2</sup> (for 48 mm diameter spot) by adjusting exposure times and spot diameter to simulate Winter-Fall and Summer-Spring daylight exposure conditions. Upon irradiation, the number of viable bacteria were determined by plate counting following the ISO 22196 standard. Cell viability and membrane damage were assessed using Live/Dead BacLight Bacterial Viability Kit, which contains a mixture of green-fluorescent SYTO 9 (stains all bacteria) and red-fluorescent Propidium iodide (penetrates only bacteria with damaged membranes). Biofilm matrix was revealed using FilmTracer SYPRO Ruby, a fluorochrome that labels proteins of the extracellular polymeric substances (EPS) excreted by many microorganisms.



### 3. Results and discussion

Figure 1 shows the antimicrobial behaviour of ZnO and ZnO-rGO-functionalized surfaces against *S. aureus* incubated for 20 hours at 37 °C in aerosol exposure mode. The application of bacteria-containing aerosol either using ZnO and ZnO-rGO, or winter and summer irradiation, led to > 99.5% (> 2-log) reduction in CFU compared to non-irradiated controls. Non-functionalized surfaces showed extensive colonization by viable bacteria and a clear biofilm formation revealed by the Live/Dead and SYPRO Ruby stains, respectively. However, the presence of a photocatalytic material on the surface reduced the amount of attached bacteria to the surface and, upon UV irradiation, inhibited biofilm formation and drastically decreased the number of viable bacteria, becoming red-marked and therefore membrane-damaged. rGO presence enhanced the antimicrobial activity, as the new interactions between the surfaces and the high electrical conductivity of graphene hinder electron-hole recombination process<sup>5-7</sup>, and also improved the mechanical properties of the surface, which were reusable several times without significantly losing efficiency.



**Figure 1.** Colony-forming units (CFU) of *S. aureus* measured from the surface after bacteria-containing aerosol spraying. Uncoated (control), ZnO and ZnO-rGO coated specimens, in absence of irradiation (■) and upon winter (■) and summer (■) irradiation.

### 4. Conclusions

The combined sol-gel spincoating approach was suitable to produce films, showing excellent photocatalytic biocide properties. The functionalized surfaces had low material loading and were highly homogeneous. ZnO-based photocatalytic coatings greatly inhibited bacterial colonization keeping the surface essentially free of viable cells and biofilm matrix. The preparation of rGO-composites allowed to obtain more efficient photoactive systems, enhancing the antimicrobial activity and also conferring improved surface mechanical resistance.

#### Acknowledgements:

This work has been funded by the Ramón Areces Foundation (Project Ref: OTR02666). LV thanks the Spanish Ministry of Education for the FPU grant FPU17/03096.

#### References

1. V. K. Yemmireddy, Y.-C. Hung, Compr. Rev. Food Sci. F. 16 (2017) 617-631.
2. J.-S. Na, B. Gong, G. Scarel, G. N. Parsons, ACS Nano 3 (2009) 3191-3199.
3. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Nature 442 (2006) 282.
4. L. Valenzuela, A. Iglesias, M. Faraldos, A. Bahamonde, R. Rosal, J. Hazard. Mater. (2019) (Submitted)
5. K.-S. Ahn, Y. Yan, S. Shet, T. Deutsch, J. Turner, M. Al-Jassim, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 231909.
6. H. Qin, W. Li, Y. Xia, T. He, ACS Appl. Mater. Interfaces 3 (2011) 3152-3156.
7. Y.-P. Zhu, T.-Y. Ma, T.-Z. Ren, J. Li, G.-H. Du, Z.-Y. Yuan, Appl. Catal. B 156-157 (2014) 44-52.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.28

## Tratamiento fotoelectrocatalítico de aguas residuales con TiO<sub>2</sub> soportado en carbón activo como electrodo bipolar

**Sandra Mesones, Esperanza Mena, María José López Muñoz, Javier Marugán \***

Departamento de Tecnología Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles (Madrid), España

\*Autor principal: javier.marugan@urjc.es

### 1. Introducción

Las aguas residuales de las industrias acuícolas contienen grandes cantidades de alimentos no consumidos y heces. Este enriquecimiento orgánico puede conducir a una mayor presencia de microorganismos patógenos<sup>1</sup>, causando un problema de contaminación del agua superficial con su descarga y enfermedades en los peces. Por ello se hace necesaria una mejora en el tratamiento de estas aguas para su reutilización en los tanques o su vertido al medio ambiente.

Los procesos fotocatalíticos han mostrado una gran versatilidad para su aplicación en procesos de desinfección de aguas. Sin embargo, la utilización del TiO<sub>2</sub> en suspensión implica la necesaria recuperación del fotocatalizador de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización. El presente trabajo plantea como alternativa su inmovilización sobre materiales adsorbentes como el carbón activo y la combinación con otros procesos como la oxidación electroquímica para posibilitar un efecto sinérgico cuando las partículas de carbón activo se encuentran entre el ánodo y el cátodo actuando como electrodos bipolares<sup>2</sup>.

### 2. Experimental

En este trabajo se evalúa la eficiencia de procesos fotoelectrocatalíticos en la inactivación de *Escherichia coli*. Para ello se ha utilizado TiO<sub>2</sub> soportado sobre carbón activo granulado (GAC), combinándolo con el paso de corriente eléctrica en un sistema electroquímico basado en la utilización de un ánodo dimensionalmente estable (DSA) de RuO<sub>x</sub>/Ti y un cátodo de acero inoxidable. El DSA se caracteriza por conseguir altas tasas de degradación de compuestos orgánicos debido al alto valor de sobrepotencial a la reacción de evolución de oxígeno, junto a una alta estabilidad y conductividad.

#### 2.1. Preparación y caracterización del compuesto TiO<sub>2</sub>-GAC

Se ha depositado TiO<sub>2</sub> comercial (Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P25, Evonik Industries) sobre la superficie de un carbón activo granulado (GAC, Scharlab) mediante un método de impregnación a alta temperatura<sup>3</sup>. Para ello, se agita y calienta a 70 °C una disolución de TiO<sub>2</sub> en agua Milli-Q. Después se añade el GAC, manteniendo una proporción de 0,05 g de TiO<sub>2</sub> por cada gramo de GAC, y se agita continuamente durante una hora a 70 °C. La mezcla se deja reposar durante 15 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se decanta el sobrenadante, dejando secar el compuesto formado (GAC-TiO<sub>2</sub>) en una estufa a 105 °C durante 12 horas. Por último el GAC-TiO<sub>2</sub> se lava tres veces con agua Milli-Q para eliminar el TiO<sub>2</sub> sobrante.

El material GAC-TiO<sub>2</sub> se ha caracterizado mediante análisis elemental por ICP-AES e isoterms de adsorción de N<sub>2</sub>. Todas las características del material vienen recogidas en la tabla 1.

Tabla 1. Características del material GAC-TiO<sub>2</sub>

L x D (mm)	Superficie BET GAC (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	TiO <sub>2</sub> (mg g <sub>GAC</sub> <sup>-1</sup> )	Superficie BET GAC-TiO <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
5 x 0,85	1330	14,9	1190

## 2.2. Sistema fotoelectrocatalítico

El reactor fotoelectrocatalítico está constituido por una cesta conteniendo los gránulos de carbón activo impregnados con  $\text{TiO}_2$  situada entre los electrodos. En el centro de la cesta se sitúa un tubo de vidrio donde se encuentra una lámpara UV-A (Philips TL 6W,  $\lambda=365$  nm). Los electrodos consisten en un ánodo dimensionalmente estable (DSA) de  $\text{RuOx/Ti}$  y un cátodo de acero inoxidable. Los ensayos se han realizado en modo discontinuo, aplicando radiación UV-A y diferentes densidades de corriente.

## 3. Resultados y discusión

En primer lugar, se realizó un estudio de la desinfección fotocatalítica mediante el uso de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre el GAC, con el objetivo de determinar la posible existencia de una sinergia entre adsorción y fotocatalisis. En la figura 1.a se muestra como la combinación de ambos procesos conduce claramente a una mayor velocidad de inactivación (figura 1.a).

Por otro lado, se estudió la desinfección electroquímica, consiguiendo resultados claramente mejores a medida que aumenta la densidad de corriente. Esto puede explicarse por la mayor generación de especies desinfectantes debido a la electrooxidación de los iones presentes, como la formación hipoclorito a partir de los iones cloruro presentes en el agua (figura 1.b).

Posteriormente se realizó el estudio de la combinación de los procesos foto- y electroquímico (desinfección fotoelectrocatalítica), observándose como conduce a una mayor velocidad de inactivación bacteriana debido a la complementariedad de ambos procesos de generación de especies oxidantes (figura 1.c).

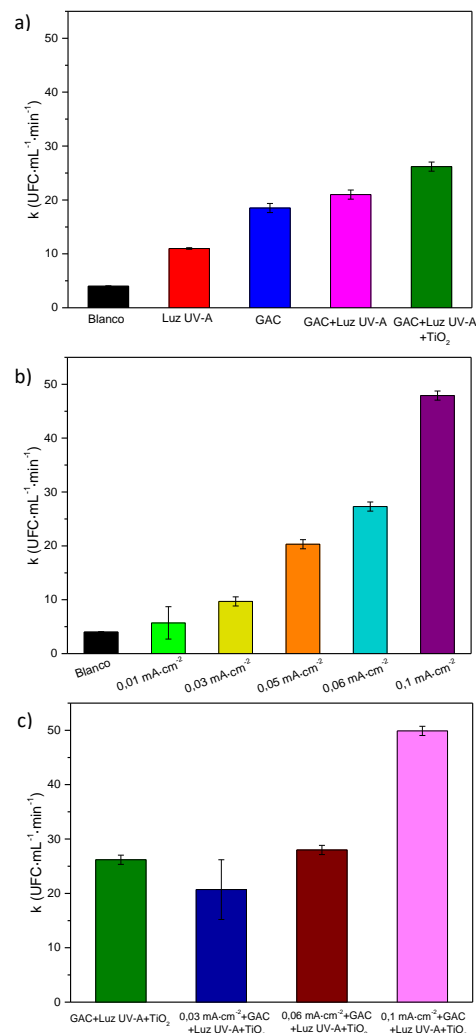
Además, se confirma la existencia de una relación lineal entre la potencia eléctrica aplicada y la velocidad de inactivación obtenida:  $\sim 2150 \text{ UFC mL}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ W}^{-1}$ , o lo que es lo mismo, entre la inactivación alcanzada y la energía consumida:  $\sim 36 \text{ UFC mL}^{-1} \text{ J}^{-1}$ .

## 4. Conclusiones

La deposición de  $\text{TiO}_2$  sobre el carbón activo, proporciona una capacidad adsorbente adicional y evita la necesidad de una posterior recuperación de fotocatalizador, mejorando la eficacia global del proceso de inactivación. Por otro lado, la combinación del proceso electroquímico con el proceso fotocatalítico permite aumentar aún más el rendimiento del proceso, de forma proporcional a la energía consumida.

## Referencias

1. P. Chávez-Crooker, J. Obreque-Contreras, *Curr Opin Biotechnol*, 21 (2010) 313-317.
2. C. Zhang, Y. Jiang, Y. Li, Z. Hu, L. Zhou, M. Zhou, *Chem. Eng. J.*, 228 (2013) 455-467.
3. M. Gar Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4 (2016) 1929-1937.



**Figura 1.** Velocidades de inactivación para: a) desinfección fotocatalítica, b) desinfección electroquímica, y c) combinación de ambos procesos.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

F.29

## **Análisis electroquímico de los efectos de transferencia de oxígeno interfaciales en óxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) soportado sobre electrodos de oro**

**Ferran Sabaté\*<sup>1</sup>, Antonio Doménech – Carbó<sup>2</sup>, Maria J. Sabater<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, València, España

<sup>2</sup>Departament de Química Analítica. Universitat de València. Burjassot, España

\*fersafor@doctor.upv.es

### **1. Introducción**

El movimiento de las especies químicas adsorbidas o formadas en la superficie de un óxido es un fenómeno estrechamente relacionado con sus propiedades catalíticas. El efecto *spillover* observado en catalizadores metal – óxido que consiste en la propagación de las especies químicas a través del soporte, una vez activadas por la especie metálica, ha sido estudiado en los últimos años desde numerosas perspectivas<sup>1,2</sup> y utilizando una gran variedad de técnicas.

En este trabajo, se ha utilizado un óxido de manganeso<sup>3</sup> (cuyos átomos de oxígeno presentan una elevada movilidad superficial) para estudiar los efectos de *spillover* del oxígeno mediante la técnica de voltametría de partículas inmovilizadas (VIMP) en electrodos de oro<sup>4</sup>.

### **2. Experimental**

El material MnO<sub>2</sub> ha sido sintetizado a partir de una disolución acuosa de sales precursoras de manganeso tal como se describe en la bibliografía<sup>3</sup>. El sólido fue caracterizado mediante técnicas analíticas, espectroscópicas y en general técnicas de caracterización de superficies.

Para llevar a cabo las medidas electroquímicas, las micropartículas de óxido de manganeso se depositaron sobre un electrodo de oro en contacto con una disolución acuosa 1M NaOH degasificada con argón durante 10 minutos. La deposición se llevó a cabo evaporando 50µL de una suspensión del óxido de manganeso en etanol (1 mg/mL) sobre el electrodo. Las medidas se realizaron en una celda electroquímica convencional usando como electrodo de trabajo uno de Au, un electrodo auxiliar de Pt y un hilo de Pt como electrodo de pseudoreferencia. Los potenciales están referenciados a Ag/AgCl por calibración del electrodo de referencia con una solución 1mM K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> en 0,1M KCl.

### **3. Resultados y discusión**

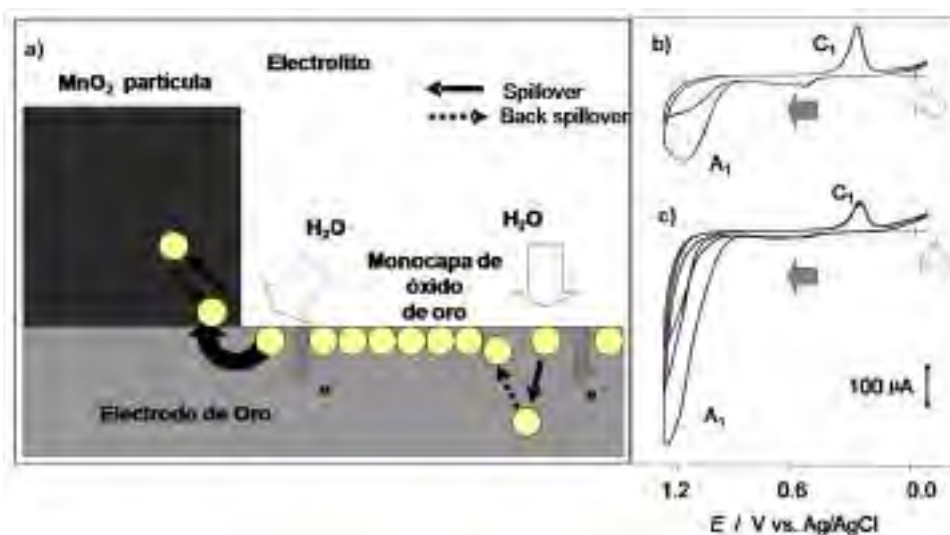
Comparando los procesos de voltamperometría cíclica de electrodos de Au y los mismos electrodos de Au modificados con un óxido de manganeso, se determinó la influencia que este último material tiene en los procesos de transferencia de oxígeno en la conjunción del sistema trifásico: electrodo de oro – óxido de manganeso - medio acuoso (Figura 1a).

En primer lugar se identificaron fenómenos de transferencia de oxígeno mediante medidas de corrientes anódicas y catódicas (Figura 1b,c) en los electrodos de Au no modificados. Sobre estos electrodos se observó la formación de especies de Au(OH)<sub>x</sub> cuya formación se veía favorecida con la deposición de manganeso. De hecho, se observó un aumento de la intensidad de las señales (tanto anódica, como catódica) con la deposición del óxido ya que el número de especies oxigenadas que son movilizadas en el proceso es mayor.

También se observó un desplazamiento del pico de la intensidad catódica exclusivamente para el electrodo modificado. Este comportamiento puede explicarse por la formación de especies de manganeso como consecuencia de la transferencia de oxígeno. Esto supone la formación, en cada uno de los barridos, de una

nueva especie de manganeso, hecho que provoca un desplazamiento del potencial del pico en cuestión. A partir de estos experimentos, asumiendo por otra parte la reversibilidad del proceso, y siempre mediante el uso de modelos descritos, se pudo estimar una variación libre de energía de Gibbs para la transferencia interfacial de oxígeno igual a  $-32\pm 3\text{kJ/mol}^5$ .

Analizando las intensidades de corriente a partir del modelo cinético de estado sólido de Sharp – Hancock se pudo demostrar la naturaleza difusiva del proceso de transferencia de oxígeno, lo cual permite separar este efecto de los posibles efectos catalíticos del  $\text{MnO}_2$  tanto en la reacción de oxidación del agua (Oxygen Evolution Reaction, OER) como en la reacción de oxidación del oro. Los experimentos de difusión se han realizado para diferentes velocidades de barrido. Las constantes de difusión obtenidas en todas ellas son similares ( $0,6\pm 0,05$ ) y coinciden con los valores obtenidos para mecanismos controlados por difusión descritos en la bibliografía<sup>6</sup>.



**Figura 1:** Representación gráfica de a) los procesos de transferencia electrónica y (back)spillover para el sistema de trabajo; b) voltametría cíclica (dos o tres scans) para un electrodo de Au no modificado y c) para un electrodo modificado. Ambos electrodos se encuentran sumergidos en una disolución 1M de NaOH. El barrido de potencial comienza a 0V (flecha blanca) hacia potenciales positivos (flecha gris). La velocidad de barrido es 50mV/s.

#### 4. Conclusiones

Utilizando la técnica de voltametría de partículas inmovilizadas (VIMP) se han podido estudiar los fenómenos interfaciales relacionados con el movimiento de los átomos de oxígeno en un medio alcalino. Los datos de potenciales para los procesos de oxidación de Au y la posterior reducción se pueden utilizar para calcular la variación de energía libre de Gibbs del proceso de spillover ( $-32\pm 3\text{kJ/mol}$ ). Las intensidades de corriente medidas modificando determinadas condiciones experimentales (potencial de trabajo, velocidad de barrido...) permiten medir el efecto de spillover y separarlo de otras reacciones que tienen lugar en el sistema (reacciones anódicas: OER y oxidación del oro). El estudio cinético confirma el control por difusión del proceso estudiado.

#### Referencias

1. GE. Batley, A. Ekstrom, DA. Johnson, J. Catal. 36 (1975) 285 - 290.
2. GE. Bond, LR. Molloy, MJ. Fuller, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 19 (1975) 796 – 797.
3. YC. Son, VD. Makwana, AR. Howell, SL. Suib, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 4280 – 4283.
4. F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski, A. Doménech – Carbó, 2<sup>nd</sup> Edit. Springer, Berlin – Heidelberg, 2014.
5. A. Doménech – Carbó, F. Sabaté, MJ. Sabater, J.Phys.Chem.C 122 (2018) 10939 – 10947.
6. AK. Galway, ME. Brown, Thermochim.Acta 269/270 (1995) 1 – 25.



# **COMUNICACIONES PÓSTER**

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.001

## **Aerogeles de grafeno con porosidad ajustable como soporte estructurado de catalizadores y electrocatalizadores.**

**Joel Sanchez-Garcia, Clara Carrera, Javier Hernández-Ferrer, Ana M. Benito, Wolfgang Maser, Enrique García-Bordejé\***

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, Spain,  
\*[jegarcia@icb.csic.es](mailto:jegarcia@icb.csic.es)

### **1. Introducción.**

Es de gran importancia, tanto fundamental como práctica, trasladar las propiedades de laminas bidimensionales de grafeno a estructuras macroscópicas 3D con un control de la estructura porosa y de la funcionalidad. Sin embargo, el grafeno, tanto el preparado por CVD como el preparado por reducción de GO, tiene tendencia a apilarse para formar grafito y disminuir su superficie expuesta. Esto es uno de los principales inconvenientes que ha impedido la explotación de todo su potencial.

Los aerogeles de grafeno tienen propiedades interesantes como alta área superficial específica, macroporosidad abierta para favorecer el transporte de moléculas voluminosas y iones, flexibilidad, resistencia mecánica y conductividad térmica y eléctrica que les confiere un gran potencial para distintos campos de aplicación incluido su uso como reactores catalíticos y electrocatalizadores [1].

Una manera eficiente de preparar aerogeles de grafeno es partiendo de dispersiones de óxido de grafeno (GO) y su gelación bajo condiciones hidrotermales [2]. En el proceso hidrotermal, algunos grupos funcionales oxigenados de las láminas de GO se eliminan por reducción formando óxido de grafeno reducido (RGO). Simultáneamente, ocurre una disminución de la hidrofiliidad y pérdida de cargas superficiales, lo que conduce al entrecruzamiento de las láminas de RGO y una separación de fases para formar un hidrogel. Después de secado criogénico se forma el aerogel que es el que se ha utilizado como soporte de catalizadores en este trabajo.

En un trabajo anterior, se ha soportado nanodiamantes y se han probado en la deshidrogenación oxidativa de propano [3]. En este trabajo, se han soportado metales nobles y metales de transición y se han probado en la oxidación selectiva de alcohol bencílico a benzaldehído y como electrocatalizadores para la descomposición de agua.

### **2. Experimental**

Los aerogeles de grafeno se han preparado en condiciones hidrotermales básicas como se ha descrito anteriormente [2]. Mediante congelamiento direccional se ha logrado preparar aerogeles con canales unidireccionales que semejan la estructura de monolitos de panal de abeja (Figura 1 a y b). Posteriormente se ha depositado Ru mediante impregnación incipiente de una solución de Ruthenium(III) nitrosylnitrate en una mezcla etanol:agua (1:4). Después de secado criogénico, se ha tratado térmicamente a 300 °C en N<sub>2</sub> y posteriormente en H<sub>2</sub> a la misma temperatura.

El catalizador de Ru se probó en la reacción de oxidación selectiva de alcohol bencílico a benzaldehído. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un autoclave recubierto de teflon de 300 ml (Büchi, picoclave). Se utilizaron 6 mg de catalizador, 80 µL de alcohol bencílico en 40 ml de ciclohexano como solvente y 200µL de hexadecano como patrón interno. Las condiciones estándar de reacción fueron 80 °C, 10 Bar y 6 horas. Los productos se analizaron con un GC Agilent 7820. Asimismo, metales nobles soportados en los aerogeles se están probando como soportes de electrocatalizadores para la descomposición de agua.



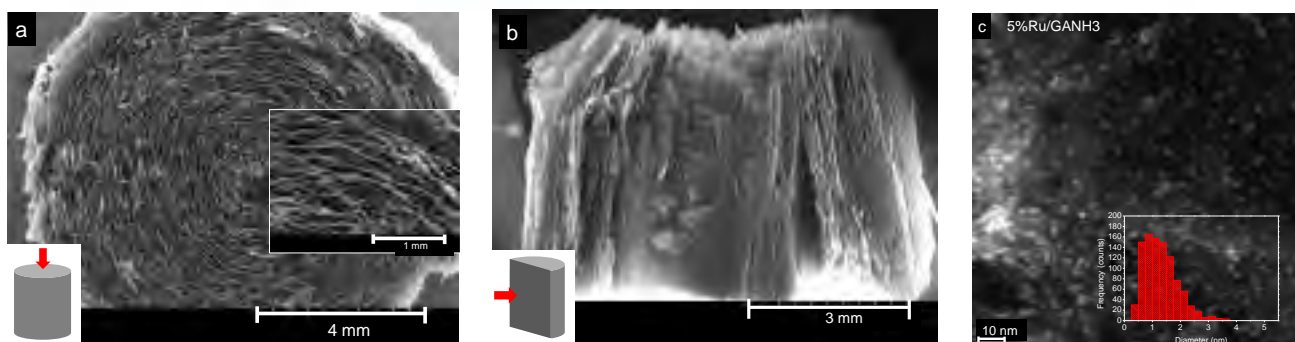


Figura 1. Imágenes de microscopía: (a) imagen SEM de corte transversal; (b) SEM de corte longitudinal; (c) TEM del catalizador

## 2. Resultados y discusión

En la síntesis de los aerogeles se observó que el pH de la disolución tiene un gran impacto en el grado de reducción y en la morfología de las láminas de RGO individuales. Esto a su vez afecta a la estructura porosa, siendo la estructura más porosa cuando la síntesis se realiza en medio básico [2]. Los aerogeles son básicamente macroporosos con volúmenes de poro de alrededor de  $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Las aéreas de microporos no son demasiado grandes ( $\sim 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) por lo que todo su área está muy accesible a los reactantes. Los catalizadores soportados en materiales carbonosos proporcionan una conversión superior a un catalizador soportado en alúmina (Tabla 1) lo que se puede explicar porque la accesibilidad de los reactantes en los microporos de la alúmina está impedida. Asimismo la actividad mejora cuando el aerogel se recubre con carbon dopado con nitrógeno procedente de dopamina (GADOP). El uso de los aerogeles como electrocatalizadores está actualmente en curso.

Tabla 1. Resultados en la oxidación selectiva de alcohol bencílico de distintos soportes incluido el aerogel

	STEM average particle diameter <sup>a</sup> nm	Dispersion %	Conversion	TOF h <sup>-1</sup>
5%Ru/GANH3	1.05±0.7	87	7.7	3.8
5%Ru/GADOP	1.07±0.7	86	18.9	9.5
5%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.85±0.41	99	2.4	1.1
5%Ru/CNT	1.44±0.6	67	6	3.8

## 3. Conclusiones

Los aerogeles de grafeno son un excelente soporte estructurado de catalizadores. Su estructura macroporosa favorece la accesibilidad de reactantes y previene el apilamiento de las láminas de grafeno. Asimismo, el catalizador es fácilmente reciclable y separable debido a su estructura macroscópica tridimensional.

### Referencias

- [1] Chabot, V.; Higgins, D.; Yu, A.; Xiao, X.; Chen, Z.; Zhang, J., *Ener. Environ. Sci.*, 7 (2014) 1564.  
 [2] Garcia-Bordeje, E; Victor-Roman, S.; Sanahuja-Parejo, O.; Benito, A.M.; Maser, W.K., *Nanoscale*, 10 (2018) 3526-3539.  
 [3] Roldan, L.; Benito, A. ; Garcia-Bordeje, E., *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 24379

**Agradecimientos.** Agradecemos el soporte financiero del MINECO (project ENE2016-79282-C5-1-R), Gobierno de Aragón (Grupo Reconocido DGA T03\_17R), y “EU Regional Development Funds” asociados.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.002

## CATALIZADORES AVANZADOS BASADOS EN MONOLITOS DE ESTRUCTURA CELULAR ASIMÉTRICOS OBTENIDOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

**D. Sorolla-Rosario<sup>1\*</sup>, A. Davó-Quiñonero<sup>1</sup>, E. Bailón-García<sup>1</sup>, D. Lozano-Castelló<sup>1</sup> y A. Bueno-López<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Grupo MCMA, departamento Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España.

\*Autora principal: dsr22@alu.ua.es

### 1. Introducción

El fabricado tradicional por extrusión de monolitos con estructura celular (honeycomb) permite obtener diseños simples y conformaciones básicas de canales paralelos y regulares, ampliamente utilizados como soporte de catalizadores. Como alternativa a éste método, en el presente trabajo se plantea una novedosa estrategia de construcción de nuevos diseños de monolitos utilizando impresoras 3D, técnica que otorga gran versatilidad al diseño de estos elementos<sup>1</sup>, y cuyas ventajas en aplicación catalítica se han probado.

El objetivo de este trabajo es diseñar y sintetizar catalizadores avanzados basados en monolitos honeycomb asimétricos de cordierita y probar su mejor comportamiento catalítico respecto a los monolitos simétricos convencionales. Para demostrar el concepto, se ha utilizado una fase activa de Cu/Ceria para recubrir tanto el monolito convencional, como el asimétrico, y se probaron en dos reacciones, oxidación de CO en exceso de oxígeno (TOX-CO) y oxidación selectiva de CO en presencia de H<sub>2</sub> (CO-PROX), que son dos reacciones de mucha relevancia desde el punto de vista de protección de medio ambiente y eficiencia energéticos en la utilización de pilas de combustible, respectivamente<sup>2,3</sup>.

### 2. Experimental

Se imprimieron dos monolitos poliméricos mediante impresión 3D, uno con los canales simétricos, simulando los monolitos tradicionales, y otro con los canales asimétricos como se muestra en la Figura 1. Estos monolitos sirvieron como plantilla para obtener los correspondientes monolitos de cordierita, tras la combustión de la plantilla polimérica. Ambos monolitos de cordierita se recubrieron con la misma fase activa (5% p/p Cu/Ceria) y se realizaron ensayos de actividad catalítica de oxidación de CO en dos condiciones:

(i) Oxidación de CO en exceso de oxígeno u oxidación total de CO (TOX-CO). Con 1% CO, 17% O<sub>2</sub> en He, con barrido de flujos desde 400 a 700 mL/min y programa de 2°C/min hasta la temperatura máxima de 200°C. Se estudió el efecto de la geometría del monolito en condiciones de control químico;

(ii) Oxidación selectiva de CO en presencia de H<sub>2</sub> (CO-PROX). Con 700 mL/min de 1% CO, 1% O<sub>2</sub>, 30% H<sub>2</sub> en He, en rampa de 2°C/min hasta 200°C. En las dos reacciones se midió la composición del gas a la salida mediante un cromatógrafo de gases. Se estudió el efecto de la geometría del monolito en condiciones de control por difusión.

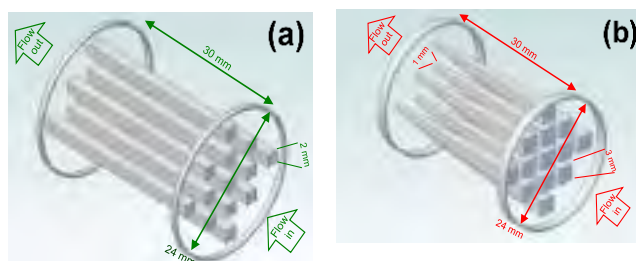
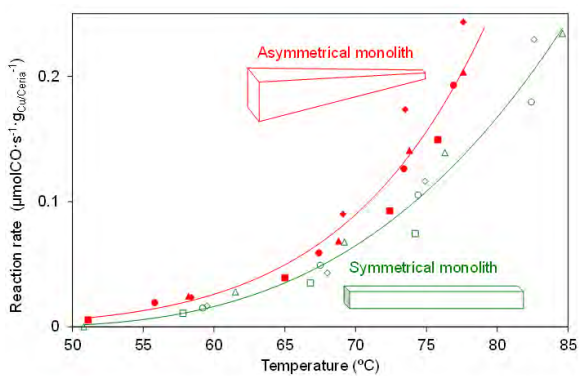


Figura 1. Esquema de los canales de los monolitos (a) simétrico y (b) asimétrico, diseñados para este estudio.

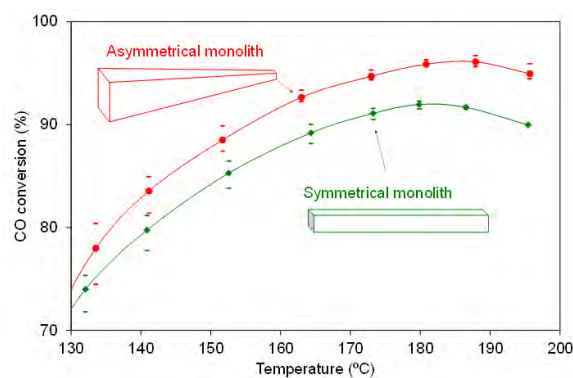
### 3. Resultados y discusión

Los resultados de los ensayos catalíticos en la oxidación de CO en exceso de oxígeno (Figura 2) permiten observar el beneficio de utilizar monolitos con diseño asimétrico en comparación con el monolito simétrico convencional. Este mejor comportamiento también se observa en la reacción de oxidación selectiva de CO en presencia de H<sub>2</sub>, (CO-PROX), (Figura 3). Los canales asimétricos rompen el flujo laminar conforme el diámetro del canal se va haciendo de forma progresiva más estrecho, y por esta razón, las conversiones alcanzadas con los canales asimétricos son mayores que las obtenidas con los simétricos, tal y como se observa en la Figura 3 para altas conversiones.

El catalizador soportado sobre monolitos con canales asimétricos tiene dos beneficios respecto al catalizador soportado en el monolito simétrico convencional: mejora la velocidad de reacción con respecto al convencional porque ajusta mejor a la ecuación de velocidad y favorece el régimen turbulento de gases respecto al flujo laminar que prevalece en los canales simétricos.



**Figura 2.** Velocidad de reacción en función de la temperatura para la oxidación de CO en exceso de O<sub>2</sub> (1% CO +17% O<sub>2</sub> en He) para diferentes flujos de gas (ml/min): ■ 400, ● 500, ▲ 600, ◆ 700.



**Figura 3.** Conversión de CO en función de la temperatura en los tests de CO-PROX (1%CO+1%O<sub>2</sub>+30%H<sub>2</sub> en He). Flujo de 700 ml/min.

### 4. Conclusiones

En este trabajo se ha utilizado la impresión en 3D para preparar monolitos con los canales asimétricos para probar que presentan una mejor actividad catalítica que los monolitos de canales simétricos convencionales. Para demostrar el concepto, se utilizó una fase activa de Cu/Ceria para recubrir tanto el monolito convencional, como el asimétrico, y se probaron en dos reacciones, TOX-CO y CO-PROX.

Los resultados tan prometedores obtenidos con los monolitos “honeycomb” con canales asimétricos, abren un nuevo campo de aplicación de las impresoras 3D, ya que este tipo de monolitos asimétricos no pueden ser preparados por los procedimientos convencionales de extrusión.

### Referencias

1. Eckel, Z. C. *et al.* Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science* **351**, 58–62 (2016).
2. Lee, H. C. & Kim, D. H. Kinetics of CO and H<sub>2</sub> oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst in H<sub>2</sub> mixtures with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Catal. Today* **132**, 109–116 (2008).
3. Liu, W. & Flytzani-Stephanopoulos, M. Transition metal-promoted oxidation catalysis by fluorite oxides: A study of CO oxidation over Cu/CeO<sub>2</sub>. *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* **64**, 283–294 (1996).

### Agradecimientos

General. Valenciana (PROMETEO/2018/076), Mineco (CTQ2015-67597-C2-2-R, FJCI-2015-23769), FPU14/01178, UE (FEDER).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.003

## Catalizadores de CeO<sub>2</sub> con porosidad diseñada para su uso en la combustión catalítica de carbonilla en motores diésel.

Débora Sorolla-Rosario<sup>1\*</sup>, Esther Bailón-García<sup>1</sup>, Agustín Bueno-López<sup>1</sup>, Dolores Lozano-Castelló<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grupo MCMA, departamento Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España.

\*Autora principal: dsr22@alu.ua.es

### 1. Introducción

La carbonilla, junto a los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), son los contaminantes diésel que más preocupan actualmente, despertando un gran interés en la comunidad científica que invierte una gran parte de sus esfuerzos en controlar y eliminar estos productos, tanto por los efectos dañinos en el medio ambiente como en la salud. A día de hoy se ha comprobado que las estrategias más eficaces en el control de las emisiones en los motores diésel son los procesos utilizados en la post-combustión, soliendo ser la utilización de filtros el método de elección<sup>1</sup>, y donde la catálisis juega un papel clave, ya que de entre todas las alternativas estudiadas para la regeneración de los filtros, la más aceptada es la incorporación de catalizadores en el propio filtro, aunque el pobre contacto entre la superficie externa del catalizador y las partículas supone un problema a la hora de aplicar esta tecnología<sup>2</sup>.

El presente trabajo se centra en la eliminación de carbonilla mediante el uso de catalizadores de CeO<sub>2</sub> con porosidad jerarquizada. El objetivo es sintetizar catalizadores con porosidad diseñada que permitan albergar las partículas secundarias y primarias de la carbonilla, con la correspondiente transferencia óptima de oxígeno activo desde el CeO<sub>2</sub> a la carbonilla.

### 2. Experimental

Para alcanzar este objetivo se han desarrollado los siguientes aspectos:

- Preparación de catalizadores de CeO<sub>2</sub> con porosidad jerarquizada. Para ello, se utiliza un sólido plantilla de polimetilmetacrilato (PMMA) que nos generará una estructura con macroporos ordenados (Three-Dimensionally Ordered Macroporous, 3DOM), que se impregna con una disolución compuesta del precursor de CeO<sub>2</sub> y un tensioactivo que generará porosidad de menor tamaño. Se usan diferentes concentraciones de tensioactivo Pluronic F127 para evaluar la dependencia entre la porosidad generada y su concentración.
- Caracterización de catalizadores. Se han usado numerosas técnicas como las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C, porosimetría de mercurio, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Reducción a Temperatura Programada con H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>).
- Ensayos de actividad catalítica. Se han llevado a cabo ensayos con 500 ppm NO<sub>x</sub>/5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y mezclas carbonilla (Printex U)-catalizador en contacto débil.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados de caracterización de porosidad obtenidos por isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C (no incluidos en este resumen), así como los de porosimetría de mercurio (Figura 1), ponen de manifiesto que el aumento de la concentración de tensioactivo durante la síntesis provoca una reestructuración en la distribución de la porosidad. En la Figura 1 se puede observar que para la concentración de 7.94 mM aparece un máximo de diámetro de poro entre 10-30 nm (tamaño medio de las partículas primarias de la carbonilla) y otro máximo entre 100-500 nm (tamaño medio de las partículas secundarias de la carbonilla), siendo los tamaños de poro óptimos para esta aplicación.

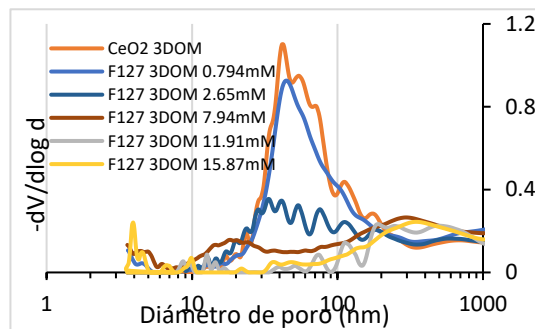


Figura 1. Porosimetría de mercurio.

En los tests de actividad catalítica (Figura 2 (a)) se puede observar que el catalizador con estructura 3DOM presenta actividad catalítica para la oxidación de la carbonilla, la cual, mejora cuando introducimos cierta cantidad de surfactante en la síntesis del catalizador. El parámetro T50% varía dependiendo de la cantidad de surfactante utilizado (Figura 2 (b)), obteniendo un mínimo de T50% para el catalizador preparado con una la concentración de surfactante de 7.94 mM. Este resultado tan prometedor se ha obtenido con el catalizador que tiene los tamaños de poro óptimos para albergar las partículas secundarias de la carbonilla en los poros más grandes y las primarias en los poros más pequeños, aumentando en gran medida los puntos de contacto catalizador-carbonilla, con la correspondiente transferencia óptima de oxígeno activo desde el  $\text{CeO}_2$  hasta la carbonilla.

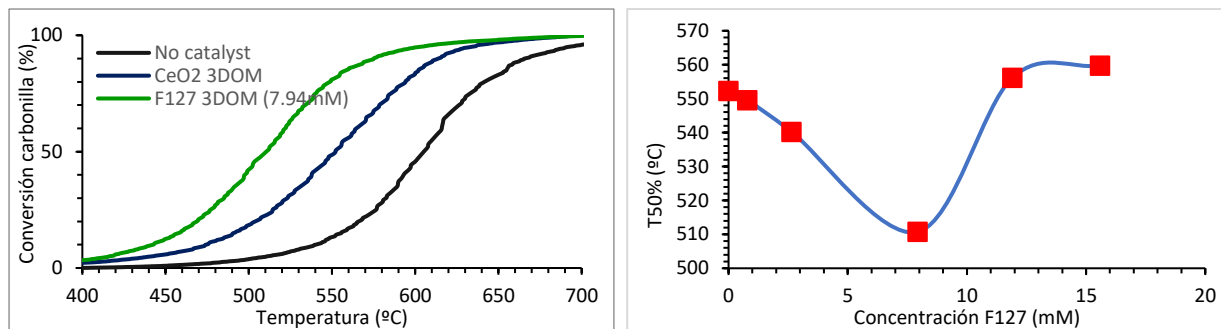


Figura 2. Curvas de actividad catalítica (a) y variación del T50% con respecto a la concentración de tensioactivo (b).

#### 4. Conclusiones

El procedimiento de síntesis desarrollado en este trabajo ha permitido sintetizar catalizadores con porosidad jerarquizada. Se ha diseñado y sintetizado un catalizador con el tamaño de la porosidad óptimo para esta aplicación, presentando una gran actividad catalítica para la oxidación de carbonilla. Este catalizador combina macroporos (100-500 nm) con mesoporos (10-30 nm), que permiten albergar las partículas secundarias y primarias de la carbonilla, respectivamente, con la correspondiente transferencia óptima de oxígeno activo desde el  $\text{CeO}_2$  a la carbonilla.

#### Referencias

- Trichard, J. M. Chapter 7 Current Tasks and Challenges for Exhaust After-Treatment Research: An Industrial Viewpoint. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *171*, 211–233.
- Yamazaki, K.; Kayama, T.; Dong, F.; Shinjoh, H. A Mechanistic Study on Soot Oxidation over  $\text{CeO}_2$ -Ag Catalyst with 'Rice-Ball' Morphology. *J. Catal.* **2011**, *282* (2), 289–298.

#### Agradecimientos

General. Valenciana (PROMETEO/2018/076), Mineco (CTQ2015-67597-C2-2-R, FJCI-2015-23769), UE (FEDER), SECAT (INTRO 2018).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.004

## Efecto del espacio conformacional de (1R,2S)-dimetilefedrinio y (1S,2S)-dimetilpseudoefedrinio durante la síntesis de aluminofosfatos microporosos

B. Bernardo-Maestro, P. Gálvez, D. González, J. Pérez-Pariente, y L. Gómez-Hortigüela\*

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, Madrid, España

\*L. Gomez-Hortigüela: [lhortiguela@icp.csic.es](mailto:lhortiguela@icp.csic.es)

### 1. Introducción

La principal estrategia para controlar la síntesis de materiales microporosos, en particular el tipo de estructura que cristaliza, viene dada por el uso de especies orgánicas como agentes directores de estructura (ADEs), organizando las unidades inorgánicas en torno a ellas a través del establecimiento de interacciones intermoleculares por las que la forma y tamaño molecular son transferidas a la estructura inorgánica que cristaliza. Las especies orgánicas rígidas poseen una forma molecular bien definida, y por tanto son más específicas hacia la estructura zeolítica a la que dan lugar. Por el contrario, moléculas que poseen una gran cantidad de enlaces sencillos con libertad de giro poseen una gran libertad conformacional que, por un lado, puede reducir la especificidad hacia una estructura zeolítica en particular, pero por otra puede dar lugar a diferentes conformaciones con distinta forma, cada una de las cuales siendo potencialmente capaz de dirigir la cristalización de una determinada topología zeolítica. En cualquier caso, el análisis del espacio conformacional de las moléculas orgánicas durante la dirección de estructura de materiales zeolíticos es crucial para una adecuada comprensión del fenómeno; esto es particularmente importante cuando se estudia el uso de moléculas orgánicas quirales como ADEs en un intento por promover la cristalización de materiales zeolíticos quirales.

En nuestro grupo hemos trabajado con derivados quirales de (1R,2S)-efedrina y (1S,2S)-pseudoefedrina como ADEs quirales, que son particularmente interesantes pues muestran una rica química supramolecular y un amplio un espacio conformacional. En este trabajo analizamos el efecto director de estructura de los cationes de amonio (1R,2S)-dimetilefedrinio y (1S,2S)-dimetilpseudoefedrinio (Figura 1-izquierda) durante la síntesis de aluminofosfatos microporosos dopados con Mg (MgAPO), que poseen centros ácidos que los convierte en potenciales catalizadores ácidos.

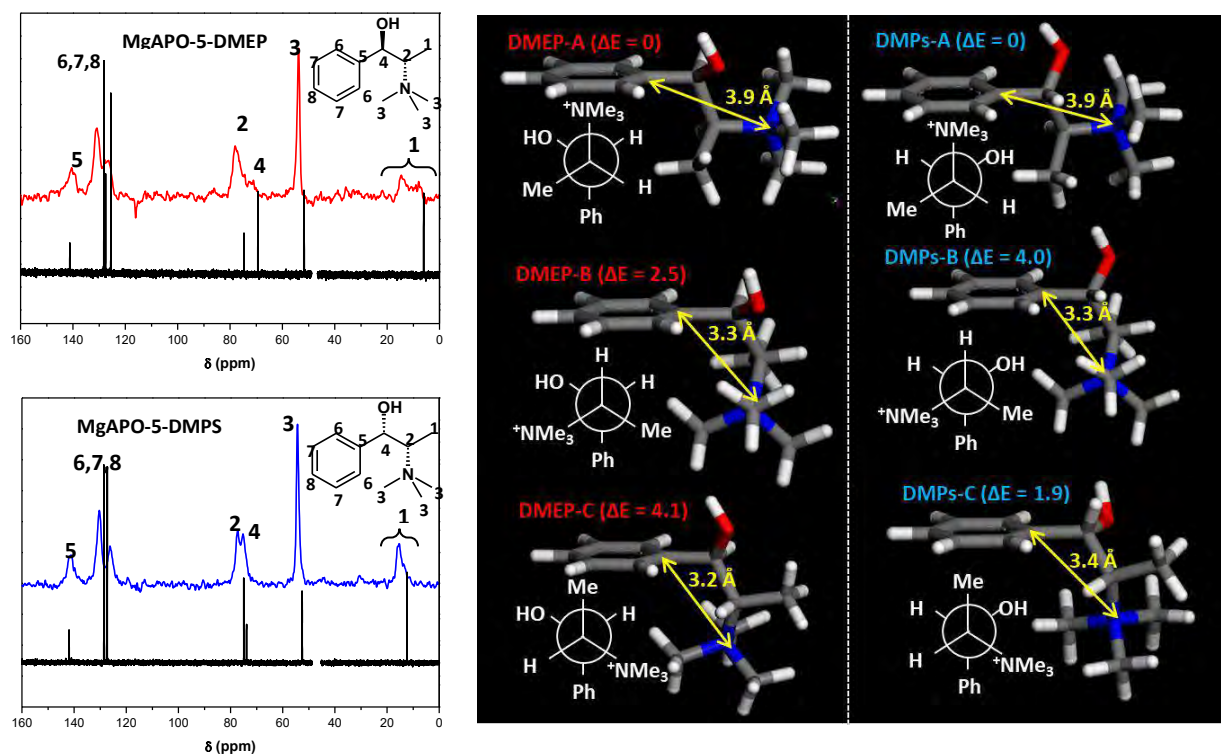
### 2. Experimental

Los cationes de amonio (1R,2S)-dimetilefedrinio (DMEP) y (1S,2S)-dimetilpseudoefedrinio (DMPS) se prepararon por dos metilaciones sucesivas de (1R,2S)-efedrina y (1S,2S)-pseudoefedrina. La síntesis de materiales MgAPO se realizó a partir de geles de composición 1ADE:1P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.22MgO:0.89Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:50H<sub>2</sub>O, que fueron sometidos a tratamientos hidrotérmicos a 140 o 180 °C durante 24 horas. El espacio conformacional de estos cationes, tanto en disolución como confinados en los materiales, se estudió por una combinación de RMN de <sup>13</sup>C y métodos computacionales basados en DFT.

### 3. Resultados y discusión

Ambos cationes orgánicos dirigen la cristalización de materiales MgAPO-5 (estructura AFI) a 140 °C; sin embargo, estos cationes no resistieron el tratamiento hidrotérmico a 180 °C ya que se observaron productos de degradación, especialmente para DMPS. A través de una combinación de RMN de <sup>13</sup>C y simulaciones moleculares basadas en DFT y Dinámica Molecular, fuimos capaces de asignar la señal de RMN del C metílico (etiquetado como 1 en la Figura 1-izquierda) con una conformación particular adoptada por los cationes. Debido a la presencia de varios enlaces sencillos, estos cationes pueden disponerse en

forma alargada (abierta) con el grupo voluminoso trimetilo en posición *anti* al anillo bencénico (conformación A, Figura 1-derecha-arriba), o en una configuración plegada donde estos mismos grupos se colocan en posición *sin* (etiquetadas como B y C). La conformación más estable en vacío para ambos cationes corresponde a la configuración abierta (A).



**Figura 1.** Izquierda: RMN de <sup>13</sup>C NMR de materiales MgAPO-5 obtenidos con DMEP (rojo) o DMPS (azul) (las líneas negras corresponden a disoluciones acuosas). Derecha: estructura molecular y energía (en kcal/mol) de confórmeros de DMEP y DMPS.

Los resultados demostraron que ambos cationes se presentan en la configuración abierta (A) en disolución acuosa, como cabía esperar en un ambiente sin confinamiento debido a su mayor estabilidad intrínseca. Por el contrario, estos cationes tienden a adoptar una configuración plegada cuando se confinan en el interior de los canales unidimensionales de la estructura AFI, a pesar de ser una conformación menos estable intrínsecamente. En particular, los cationes DMEP se ocluyen en la estructura como una mezcla equimolar de confórmeros A (abierto) y B (plegado), mientras que DMPS se incorpora preferentemente como confórmeros C (plegado). Esta diferencia en la incorporación de los cationes orgánicos se debe a la diferente configuración estereoquímica de ambos, siendo (1R,2S) para DMEP y (1S,2S) para DMPS.

#### 4. Conclusiones

La combinación de RMN de <sup>13</sup>C y estudios computacionales de DFT nos permite asignar ciertas bandas de RMN de <sup>13</sup>C con conformaciones particulares que adoptan los cationes, tanto en espacios abiertos (disolución acuosa) como en espacios confinados (ocluidos en materiales microporosos), proporcionando una herramienta muy útil para comprender el fenómeno de dirección de estructura. Así, el confinamiento de especies orgánicas en estructuras nanoporosas puede alterar la estabilidad relativa de los diferentes confórmeros, provocando la incorporación de estas especies en conformaciones diferentes de las que adoptan en espacios no confinados.

#### Referencias

1. B. Bernardo-Maestro, P. Gálvez, D. González, F. López-Arbeloa, J. Pérez-Pariente, L. Gómez-Hortigüela, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 20377–20390.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.005

## Integración de capas superficiales de CeO<sub>2</sub> en sustratos nanoparticulados de ZrO<sub>2</sub>. Influencia de la incorporación de cationes trivalentes de tierras raras

**Adrián Barroso Bogeat<sup>1,2,\*</sup>, Iván Daza Raposo<sup>1</sup>, Ginesa Blanco Montilla<sup>1,2</sup>, José María Pintado Caña<sup>1,2</sup>, José Juan Calvino Gámez<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Puerto Real (Cádiz), España

<sup>2</sup> Instituto Universitario de Investigación en Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT), Universidad de Cádiz, Puerto Real (Cádiz), España

\*Autor principal: [adrian.barroso@uca.es](mailto:adrian.barroso@uca.es); [adrianbogeat@gmail.com](mailto:adrianbogeat@gmail.com)

### 1. Introducción

Los óxidos mixtos de cerio y circonio (Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>) constituyen uno de los conjuntos de materiales más ampliamente utilizados en el campo de la catálisis heterogénea. Entre las razones que justifican este uso extendido destacan su estabilidad térmica y propiedades redox mejoradas con respecto al CeO<sub>2</sub> puro, otro de los óxidos tradicionalmente empleados como componente en catalizadores<sup>1</sup>. Asimismo, las propiedades de estos óxidos mixtos pueden ser adicionalmente modificadas de manera controlada mediante la incorporación de cantidades reducidas de otros elementos de tierras raras (ETRs)<sup>1,2</sup>, por un lado, y la aplicación de diversos tratamientos termoquímicos en atmósferas oxidante y reductora<sup>3</sup>, por otro.

El elevado precio alcanzado en los últimos años por los ETRs, especialmente el cerio, ha provocado que la reducción del contenido total de estos elementos en las formulaciones de catalizadores, sin pérdida de eficiencia, se convierta en un problema objeto de una intensa actividad investigadora<sup>4,5</sup>. Puesto que la catálisis heterogénea es un fenómeno eminentemente superficial, una posible estrategia para afrontar este reto podría consistir en la deposición de los ETRs como fases superficiales de espesor nanométrico sobre un óxido soporte adecuado, por ejemplo ZrO<sub>2</sub>. Así, en el presente trabajo se propone el desarrollo de un material nanoestructurado, susceptible de empleo en sistemas catalíticos reales, mediante el recubrimiento de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> con una capa superficial de CeO<sub>2</sub> de espesor nanométrico. Posteriormente, se estudia el proceso de integración entre ambos óxidos, como resultado de la aplicación de diferentes tratamientos termoquímicos, para formar el correspondiente óxido mixto en superficie, así como la influencia sobre dicho proceso de la incorporación en la fase superficial de CeO<sub>2</sub> de pequeñas cantidades de dos cationes de ETRs trivalentes y no reducibles: uno de tamaño inferior (Y<sup>3+</sup>) y otro superior (La<sup>3+</sup>) con respecto al catión Ce<sup>4+</sup>.

### 2. Experimental

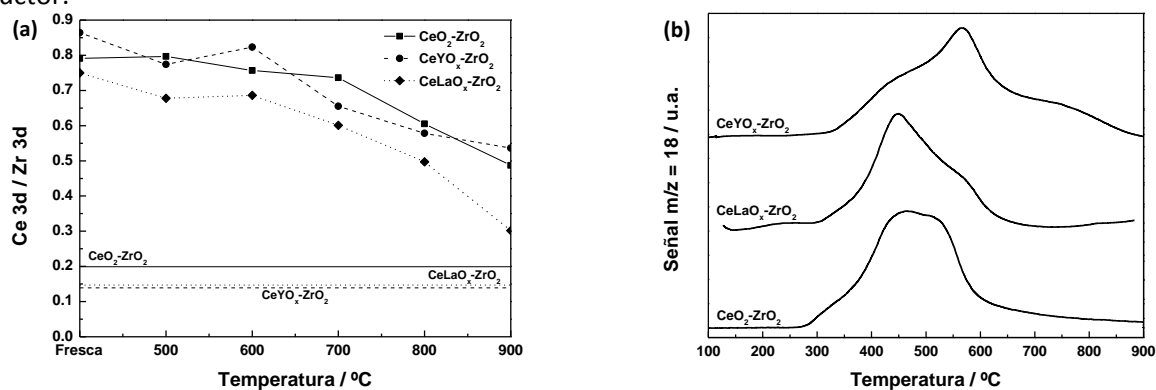
Nanopartículas (NPs) de ZrO<sub>2</sub> comerciales (Sky Spring), con morfología aproximadamente esférica y tamaño promedio entre 20 y 30 nm, fueron empleadas como soporte. Un recubrimiento de CeO<sub>2</sub> de espesor equivalente a 3 monocapas se depositó sobre las NPs de ZrO<sub>2</sub> mediante un método de precipitación química controlada<sup>5</sup> (muestra ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>). Asimismo, también se prepararon dos muestras adicionales por sustitución del 15% de los cationes Ce<sup>4+</sup> por Y<sup>3+</sup> y La<sup>3+</sup> (muestras ZrO<sub>2</sub>-CeYO<sub>x</sub> y ZrO<sub>2</sub>-CeLaO<sub>x</sub>), utilizando el mismo procedimiento sintético. Con objeto de estudiar el proceso de integración entre ZrO<sub>2</sub> y la fase de CeO<sub>2</sub> soportada, las tres muestras preparadas se sometieron a tratamientos reductores sucesivos en atmósfera de H<sub>2</sub>(5%)/Ar a temperaturas crecientes entre 500 y 900 °C durante 1 h, separados por tratamientos oxidantes en O<sub>2</sub>(5%)/He a 350 °C, también durante 1 h. Tanto las muestras «frescas» como aquellas resultantes de los tratamientos termoquímicos descritos fueron caracterizadas, con especial atención a la composición químico-superficial, mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF),



difracción de rayos X (XRD), adsorción física de  $N_2$ , microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y reducción térmica programada seguida mediante espectrometría de masas (TPR-MS).

### 3. Resultados y discusión

La caracterización físico-química de las muestras «frescas» confirmó la deposición del  $CeO_2$  y de sus óxidos mixtos con Y y La como fases superficiales de espesor nanométrico sobre el soporte de  $ZrO_2$ , alcanzándose el objetivo sintético propuesto. Por su parte, la aplicación de los sucesivos tratamientos reductores a temperaturas crecientes hasta  $900\text{ }^\circ\text{C}$  condujo en todos los casos a la formación de una fase de óxido mixto  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  en superficie con estructura cúbica tipo fluorita. La evolución de la relación Ce 3d/Zr 3d, obtenida mediante XPS, permitió realizar el seguimiento del grado de integración del Ce en el soporte de  $ZrO_2$  para las muestras sometidas a los sucesivos tratamientos termoquímicos, asumiendo que el valor de Ce/Zr proporcionado por la técnica de XFR correspondería a una integración completa y homogénea. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 1(a) como función de la temperatura del tratamiento reductor.



**Figura 1.** (a) Evolución del grado de integración del Ce en el soporte de  $ZrO_2$  como función de la temperatura máxima de los sucesivos tratamientos reductores aplicados. Las líneas horizontales corresponderían a una integración completa y homogénea. (b) Perfiles TPR-MS registrados en  $H_2(5\%)/Ar$  para las muestras  $ZrO_2-CeO_2$ ,  $ZrO_2-CeYO_x$  y  $ZrO_2-CeLaO_x$  sometidas a sucesivos tratamientos reductores hasta una temperatura máxima de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Como puede deducirse, el dopado de la fase de  $CeO_2$  superficial con los cationes no reducibles  $Y^{3+}$  y  $La^{3+}$  ejerce un efecto significativo sobre el proceso de integración del elemento Ce en el soporte de  $ZrO_2$ , aparentemente correlacionado con el tamaño del dopante. Así, la incorporación del catión  $La^{3+}$  favorece notablemente el proceso de integración en todo el rango de temperaturas ensayado, hecho que se traduce en una mejora de la reducibilidad del material resultante con respecto a la muestra de referencia  $ZrO_2-CeO_2$ . Por el contrario, la influencia de la presencia del catión  $Y^{3+}$  parece ser menos acusada, dificultando en cierta medida la integración tras la aplicación del último tratamiento reductor a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Este menor grado de integración conlleva un ligero empeoramiento de la reducibilidad en comparación con la muestra  $ZrO_2-CeO_2$ .

### 4. Conclusiones

Los resultados recogidos en este trabajo demuestran que es posible controlar el grado de integración de fases superficiales de  $CeO_2$  de espesor nanométrico sobre soportes nanoestructurados de  $ZrO_2$  mediante la incorporación de cantidades reducidas de cationes trivalentes no reducibles de ETRs y la aplicación de sucesivos tratamientos termoquímicos a temperaturas crecientes en atmósfera reductora.

### Referencias

1. A. Trovarelli, Comments Inorg. Chem. 20 (1999) 263-284.
2. P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kašpar, et al., J. Catal. 171 (1997) 160-168.
3. R.T. Baker, S. Bernal, G. Blanco, et al., Chem. Commun. (1999) 149-150.
4. M.P. Yeste, J.C. Hernández-Garrido, D.C. Arias, et al., Mater. Chem. A 1 (2013) 4836-4844.
5. A. Barroso-Bogeat, B. Núñez-Pérez, G. Blanco, et al., Surf. Interface Anal. 50 (2018) 1025-1029.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.007

**La transformación de diisopropilbenceno como reacción modelo para el estudio de la actividad catalítica de la zeolita Beta.****M. Grande-Casas, A. Landaeta-Pérez, J. Pérez-Pariente, E. Sastre**

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C.S.I.C., Madrid, España.

\*msggrande@icp.csic.es

**1. Introducción**

Las zeolitas son materiales microporosos de interés catalítico<sup>1</sup>, que tienen gran variedad de usos medioambientales, desde la degradación de plásticos hasta la reducción de óxidos de nitrógeno<sup>2,3</sup>. Para su estudio existen distintos métodos de caracterización, que sirven para determinar propiedades de interés como su estructura o su actividad catalítica<sup>4</sup>. Entre estas se encuentran las propiedades texturales, y en particular la porosidad. La diferencia entre los microporos, creados por la estructura cristalina de la zeolita, y los mesoporos, es su tamaño<sup>1</sup>. Mientras los primeros poseen un diámetro menor a 2 nm, los mesoporos pueden presentar diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm. El área de mesoporo, que está relacionada con la de superficie externa, depende, entre otros factores, del tamaño de cristal de la zeolita, de modo que tamaños grandes presentan áreas de superficie bajas.

Gracias al sistema mesoporoso la zeolita puede interactuar con moléculas de gran tamaño, que no pueden acceder a los microporos, de ahí su interés en procesos catalíticos como la degradación de polímeros. Se ha propuesto la reacción de transformación del 1,3-diisopropilbenceno (DIPB) como reacción catalítica modelo para la caracterización de zeolitas de tamaño de poro grande y extragrande<sup>5</sup>. Las dos vías principales de esta reacción son la isomerización, que puede tener lugar tanto en el sistema microporoso como el mesoporoso, y la desproporción, que solo puede tener lugar en el segundo.

En este estudio se compara la actividad catalítica en la reacción de transformación del 1,3-DIPB de cuatro muestras de zeolita Beta con distintas propiedades texturales. Esta zeolita de poro grande presenta un sistema de canales formado por 12 tetraedros y una apertura máxima de 6,7 Å.

Los resultados muestran que, en general existe una buena correlación entre la selectividad a los productos de desproporción (1,3,5-triisopropilbenceno y 1,2,4-triisopropilbenceno) y el área superficial. Esta correlación permite plantear el uso de esta reacción como método para caracterizar zeolitas Beta.

**2. Experimental**

En la Tabla 1 se muestran las diferentes muestras de zeolitas Betas preparadas manteniendo la composición química similar, buscando obtener tamaños de cristal distintos.

**Tabla 1.** Propiedades químicas y texturales de las diferentes zeolitas beta.

Zeolita	Si/Al	Diámetro de cristal (µm)	Superficie externa (mesoporo) (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)	Superficie total (m <sup>2</sup> /g)
Beta-Comercial	19,9	0,25	142	0,17	707
Beta-R38-5A	15,9	0,07	289	0,21	807
Beta-ALZB02	11,5	0,3	144	0,24	726
Beta-ALZBM4	20,0	3,5	83	0,22	643

Las muestras de zeolita Beta se obtuvieron por síntesis hidrotérmica en medio fluoruro, siguiendo el procedimiento descrito<sup>6</sup>. La reacción con el 1,3-DIPB se ha llevado a cabo en un reactor de vidrio de lecho fijo, a presión atmosférica, recogiendo los productos de reacción a intervalos regulares de tiempo y analizándolos mediante cromatografía de gases. La temperatura de reacción fue de 200 °C, la cantidad de catalizador y el flujo de alimentación del reactivo (W/F) se varió entre 0,55 - 4,90 g·h·mol<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados y discusión

En la figura 1 se observa mayor actividad para la reacción de 1,3-DIPB de las zeolitas beta que tienen mayor superficie de mesoporo y menor tamaño de cristal, aunque destaque ligeramente la Beta ALZB02 que tiene mayor contenido de aluminio. La zeolita beta ALZBM4 presenta una conversión menor que el resto de las muestras, lo que se puede atribuir a su menor superficie externa, su mayor tamaño de cristal, y su menor contenido en aluminio.

En la figura 2 donde se representa la relación entre productos de isomerización y desproporción (I/D), se observa que las zeolitas comercial y ALZB02 producen valores similares para la relación I/D, teniendo ambas una superficie externa y un tamaño de cristal similar. Por el contrario, la muestra R38-5A, produce valores (I/D) menores, lo que indica una mayor selectividad a los productos de desproporción, productos que se relacionan con su alta superficie externa de mesoporo y su menor tamaño de cristal.

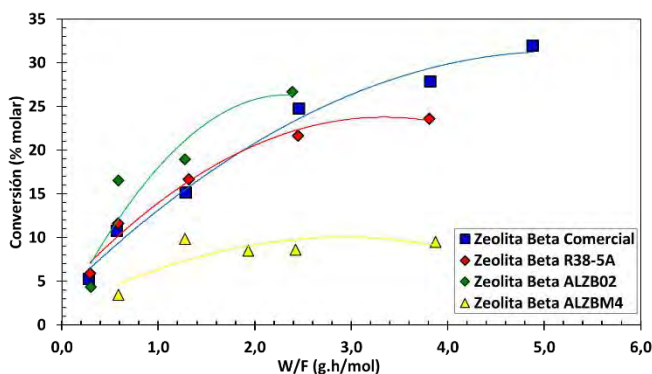


Figura 1. Actividad catalítica para la transformación de 1,3 DIPB para diferentes zeolitas betas.

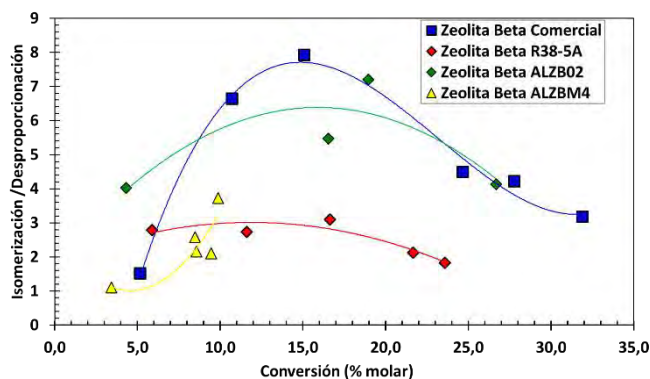


Figura 2. Relación isomerización/desproporción en función de la conversión para las diferentes zeolitas betas.

### 4. Conclusiones

Se han conseguido sintetizar zeolitas beta con distinto tamaño y morfología de partícula. Se ha encontrado relación entre la superficie externa, o área de mesoporo, y la selectividad a productos de desproporción del 1,3-DIPB, siendo especialmente notable para el 1,3,5-TIPB. El área de mesoporo está a su vez relacionada con el tamaño de cristal de la zeolita, cuanto menor sea éste mayor será la superficie externa.

La reacción de transformación del 1,3-DIPB parece ser adecuada para la caracterización de zeolitas beta cuyo tamaño de cristal no sea muy elevado y presenten una alta superficie de mesoporo.

### Referencias

1. J García Martínez y J. Pérez Pariente, Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones (2002).
2. G. Manos, A. Garforth and J. Dwyer, Ind. Eng. Chem Res. 39 (2000) 1198-1202.
3. A.M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C.H.F. Peden, J. Szanyi, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7371-7405.
4. J.H.C. van Hooff and J.W. Roelofsen, Techniques of Zeolite Characterization (1991) Chapter 7.
5. C.Y. Chen, S. I. Zones, A.W. Burton, S. A. Elomari and S. Svelle, Sci. and Tech. Catal. 71 (2006) 329-332.
6. M.A. Camblor, A. Corma, and S. Valencia, J. Mater. Chem. 8(9) (1998) 2137-2145.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.008

## Influencia del tamaño de cristal de zeolitas ZSM-5 en la conversión de metanol a olefinas y aromáticos

Misael García Ruiz<sup>1</sup>, Diana Sanjurjo Tártalo<sup>2</sup>, Raquel Sáinz Vaque<sup>2</sup>, Marisol Grande Casas<sup>2</sup>, Carlos Márquez Álvarez<sup>2</sup>, Dora A. Solís Casados<sup>1</sup>, Julia Aguilar Pliego<sup>3</sup>, Enrique Sastre<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Toluca, México

<sup>2</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España

<sup>3</sup> Área de Química Aplicada - Departamento de Ciencias Básicas, UAM-Azcapotzalco, Ciudad de México, México

\*[esastre@icp.csic.es](mailto:esastre@icp.csic.es)

### 1. Introducción

Los compuestos aromáticos, especialmente el benceno, tolueno y xilenos (BTX) son moléculas base de multitud de importantes procesos químicos. En la actualidad, más del 90% de estos compuestos se obtienen mediante reformado de fracciones del petróleo y posteriores etapas de purificación y optimización de la mezcla de productos para obtener los compuestos más demandados, como para-xileno, lo que hace el proceso costoso y poco sostenible<sup>1</sup>.

Durante la última década, la denominada “economía del metanol” ha sido propuesta como un sistema típico de economía circular para obtener, a partir de metanol, producido de forma sostenible, no sólo combustibles sino también compuestos químicos de interés como olefinas (proceso MTO) o aromáticos (proceso MTA)<sup>2</sup>.

En este sentido, se han descrito diversos estudios, empleando catalizadores basados en zeolitas con diferentes estructuras, para la transformación de metanol en olefinas y/o aromáticos, en base a las propiedades químicas, texturales y estructurales de las zeolitas, y a su elevada estabilidad térmica e hidrotérmica. En concreto, para el proceso de MTA, catalizadores basados en zeolita ZSM-5 modificada con distintos metales (Zn, Ag, etc.) han presentado interesantes resultados en actividad y selectividad a la fracción BTX<sup>3</sup>.

Aunque recientemente se hayan publicado algunos resultados significativos en esta línea, aún es necesario mejorar la actividad y la estabilidad del catalizador en la reacción de MTA<sup>4</sup>. Con este objetivo, en esta contribución, se han estudiado diversos catalizadores de Zn/ZSM-5 tratando de analizar la influencia de alguna de las propiedades físico-químicas de los catalizadores, concretamente el tamaño de cristal de la zeolita y la forma de incorporar el Zn, en su comportamiento en la reacción de transformación de metanol, especialmente en cuanto a selectividad y estabilidad o resistencia a la desactivación.

### 2. Experimental

En este trabajo se han preparado dos series de catalizadores basados en zeolitas ZSM-5, con distinto tamaño de cristal y diferente relación Si/Al, sintetizadas en el laboratorio siguiendo procedimientos descritos previamente en la literatura<sup>5</sup>. Las zeolitas sintetizadas han sido posteriormente intercambiadas con disoluciones de nitrato de zinc y, posteriormente, calcinadas para obtener el catalizador final.

La caracterización de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante las técnicas físico-químicas habituales: XRD, SEM, TEM, TGA, adsorción-desorción de nitrógeno, ICP-OES, NH<sub>3</sub>-TPD y RMN.

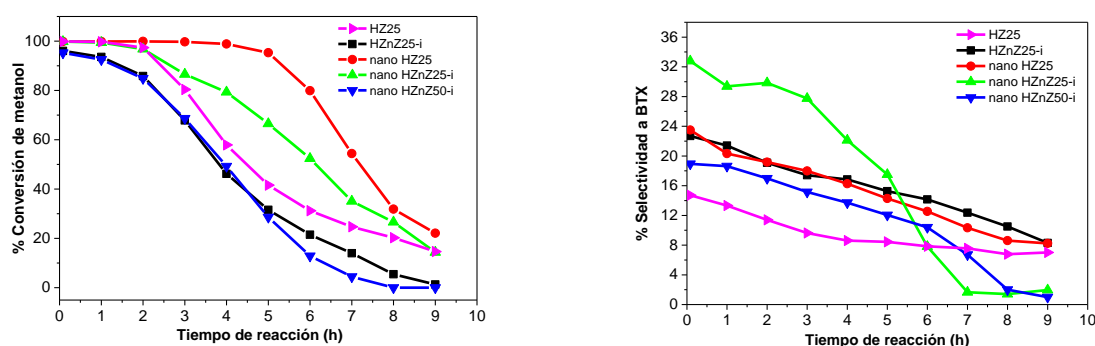
Los estudios catalíticos se han realizado en un equipo completamente automatizado (*Microactivity* de PID Eng&Tech) con un reactor de vidrio de lecho fijo, a temperaturas entre 400 y 450 °C, optimizando los valores de WHSV para conseguir las conversiones más adecuadas. Los productos de reacción se analizaron en línea mediante un cromatógrafo VARIAN CP3800 equipado con dos canales y dos detectores, FID y TCD, para analizar los hidrocarburos y los productos oxigenados respectivamente.

Los resultados presentados en este trabajo se refieren concretamente a dos series zeolitas con tamaños de cristal de entre 2 y 8  $\mu\text{m}$  en un caso y de unos 60-80 nm en el otro, con relaciones Si/Al de 25 y 50 en ambos casos.

### 3. Resultados y discusión

La caracterización de los catalizadores muestra escasas diferencias estructurales y texturales entre las zeolitas de partida (HZ25 y nanoHZ25) y las intercambiadas con Zn, independientemente del tamaño de cristal o de la relación Si/Al.

En cuanto a la actividad catalítica de estos materiales, se ha observado que el intercambio de Zn hace que los catalizadores tengan un tiempo de vida algo más corto que el de la zeolita ácida de partida (Figura 1, izq.), produciéndose una bajada en la conversión de metanol a tiempos de reacción más cortos.



**Figura 1.** Conversión de metanol (izq.) y selectividad a BTX (dcha.) en función del tiempo de reacción para las distintas zeolitas. Condiciones de reacción:  $\text{WHSV} = 9,48 \text{ (g}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{h})/\text{g}_{\text{cat}}$ ;  $450 \text{ }^\circ\text{C}$

En cuanto a la selectividad, se puede apreciar (Figura 1, dcha.) que la incorporación de Zn al material aumenta la selectividad a productos aromáticos BTX, como consecuencia del papel aromatizante del metal.

Por otra parte, se ha observado para todos los catalizadores que un aumento en la temperatura de reacción provoca un aumento en la selectividad hacia los productos aromáticos (BTX y superiores). Sin embargo, de la misma forma, el aumento de la temperatura de reacción hace que disminuya drásticamente la estabilidad del catalizador, de forma que a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  todos los catalizadores pierden actividad a las pocas horas de reacción.

### 4. Conclusiones

La zeolita ZSM-5 sintetizada con tamaño nanocrystalino ha demostrado poseer mejores prestaciones en la reacción de transformación de metanol. En concreto, los mejores resultados en cuanto a selectividad a compuestos aromáticos, se han obtenido para el catalizador Nano HZnZ25-i a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  y una  $\text{WHSV}$  de  $4.74 \text{ (g}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{h})/\text{g}_{\text{cat}}$ , que con una conversión prácticamente total del metanol llega a producir una selectividad a BTX de 32,5%

Los autores agradecen a la AEI y a los fondos FEDER de la UE la financiación de este trabajo mediante el Proyecto MAT2016-77496-R (AEI / FEDER, EU). MGR agradece al CONACyT (México) la ayuda recibida para financiar su estancia en Madrid.

### Referencias

1. M.A. Fahim, T.A. Alsahhaf, A. Elkilani, Fundamentals of Petroleum Refining. Elsevier. (2010) 95.
2. G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy (3<sup>rd</sup> Ed.). Wiley-VCH (2018)
3. Y. Bi, Y. Wang, X. Chen, Z. Yu, L. Xu, Chin. J. Catal., 35 (2014) 1740–1751.
4. F. Zhou, Y. Gao, H. Ma, G. Wu, C. Liu, Molec. Catal., 438 (2017) 37–46.
5. A. Petushkov, S. Yoon, S.C. Larsen, Micropor. Mesopor. Mater., 137 (2011) 92–100.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.009

## Estudio DRIFTS-MS *in situ* de la oxidación de CO en condiciones subestequiométricas de oxígeno con un catalizador bimetálico Ni-Ce

**M. Cortés-Reyes\***, R. Granados-Fernández, J.M. Jiménez, S. Molina-Ramírez, M. Pinzón, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071, Málaga, España

\*Autor principal: [marinacr@uma.es](mailto:marinacr@uma.es); [luijo@uma.es](mailto:luijo@uma.es)

### 1. Introducción

El interés en la reducción de uno de los principales contaminantes atmosféricos como el monóxido de carbono hace que se hayan propuesto diversas técnicas para su eliminación. Actualmente, la oxidación catalítica a baja temperatura presenta gran interés,<sup>1</sup> siendo los catalizadores soportados que contienen metales nobles, como Pt o Pd, los más estudiados.<sup>2</sup> El uso de CeO<sub>2</sub> ha demostrado mejorar la actividad de las reacciones de oxidación debido a la formación de vacantes de oxígeno<sup>3</sup> y el Ni se presenta como alternativa al uso de los metales nobles. Por lo tanto, este trabajo se centra en el desarrollo y caracterización de un catalizador no soportado Ni-Ce eficiente en la oxidación de CO, así como en el estudio mecanístico del proceso mediante técnicas *in situ* acopladas.

### 2. Experimental

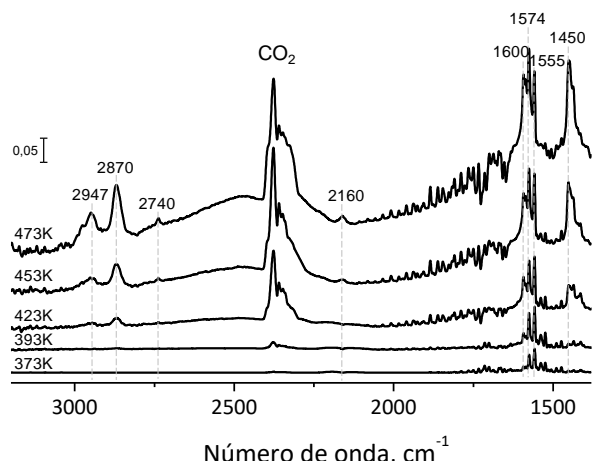
Se ha sintetizado una serie de catalizadores Ni-Ce no soportados mediante coprecipitación, que han sido caracterizados mediante técnicas convencionales, tales como Raman, DRX, isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> o TPR-H<sub>2</sub>. La actividad catalítica de estos materiales en la oxidación de CO ha sido estudiada mediante análisis *in situ* DRIFT-MS, empleando una cámara de reacción de alta temperatura Praying-Mantis de Harrick acoplada a un espectrofotómetro IR Nicolet 6700 y al espectrómetro de masas QMS200 de Pfeiffer Vacuum Prisma<sup>TM</sup>. La muestra ha sido acondicionada en He a 373K durante 12 horas y oxidada en una corriente de 1% de O<sub>2</sub> en Helio a la misma temperatura. La atmósfera de reacción consistió en 3% (v/v) CO + 1% (v/v) O<sub>2</sub> en He con un caudal total de 20 ml·min<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados y discusión

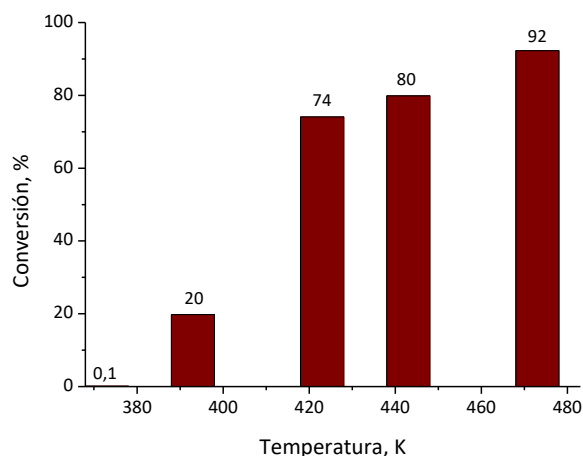
El catalizador Ni-Ce con una relación atómica 2/1 presenta un área superficial alrededor de 90 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, confirmando el desarrollo de una metodología de síntesis que permite obtener materiales con alta área aun siendo no soportado. La caracterización de las muestras por Raman y Difracción de Rayos X, confirmó una estructura predominante de CeO<sub>2</sub> tipo fluorita a la que se incorpora una solución de Ni con formación de especies Ni-Ce-O<sub>x</sub> y vacantes de oxígeno, además de detectar fases de NiO segregado.

En la **Figura 1** se presenta la evolución de las señales DRIFTS en función de la temperatura en atmósfera de 3% de CO + 1% de O<sub>2</sub> en Helio. Se observa una amplia banda a 2352 cm<sup>-1</sup> debida a la producción de CO<sub>2</sub>, cuya intensidad aumentó con la temperatura. A 423K se registran señales relacionadas con el CO en sitios parcialmente reducidos (2160 cm<sup>-1</sup>) mientras que a más baja temperatura se evidenciaron señales asociadas con CO en fase gas. Se observó un amplio grupo de modos entre 1300 y 1650 cm<sup>-1</sup> debido a especies carbonatos de diferente tipo, tales como carbonato polidentado (1450 cm<sup>-1</sup>), carbonatos *bridged* y bidentados (1555 y 1574 cm<sup>-1</sup>). La banda registrada a 1600 cm<sup>-1</sup> junto con el hombro a 1380 y la banda a 2870

$\text{cm}^{-1}$  están relacionadas a los modos  $\nu_{\text{as}}$  y el  $\nu_{\text{s}}$  de los grupos formiato y además, las señales que aparecen a 2947 y 2740  $\text{cm}^{-1}$  son resultado de la combinación de modos  $\nu(\text{CO}_2)$  y  $\delta(\text{CH})$ .



**Figura 1.** Espectros DRIFT recogidos en condiciones de reacción 3%CO+1%O<sub>2</sub> en He.



**Figura 2.** Conversión de oxígeno en función de la temperatura

En la evolución de las señales registradas en el espectrómetro de masas acoplado a la celda DRIFT, se aprecia una disminución de la concentración de monóxido de carbono y oxígeno acompañado de un incremento en la formación de CO<sub>2</sub> conforme la temperatura aumenta. A partir de esos perfiles, se calcula la conversión que está expresada en función del oxígeno, ya que se encuentra en condiciones subestequiométricas, y se muestra en la **Figura 2**. En estas condiciones ( $\text{CO}/\text{O}_2=3/1$ , razón de alimentación en defecto de oxígeno;  $(\text{CO}/\text{O}_2)_{\text{est}}=2/1$ ) el catalizador muestra actividad a temperatura superior a los 380K y alcanza valores de conversión superiores al 90% cuando trabaja a más de 470K. El mecanismo de formación de CO<sub>2</sub> incluye la participación de las especies de oxígeno de la estructura, así como los grupos OH superficiales. La molécula de CO reacciona con el oxígeno de la estructura de las especies Ni-O-Ce para formar CO<sub>2</sub> y dejar una vacante de oxígeno que se completa con el oxígeno en fase gas a baja temperatura y/o el CO es incorporado en los grupos hidroxilo superficiales formando especies formiato que descomponen a continuación en CO<sub>2</sub> a temperaturas más elevadas.

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores bimetálicos Ni-Ce no soportados con alta área superficial han mostrado una importante población de vacantes de oxígeno, en comparación con sus equivalentes materiales soportados; mostrando un rendimiento considerable en la reacción de oxidación de CO, con prácticamente conversión completa por encima de los 460K. La actividad catalítica mejorada está relacionada con la presencia de la solución Ni-Ce-O<sub>x</sub> que favorece las dos rutas involucradas en el mecanismo de oxidación de CO.

#### Referencias

1. Y. Wang, D. Yang, S. Li, L. Zhang, G. Zheng, L. Guo, Chem. Eng. J. 357 (2019) 258-268.
2. A.G. Makeev, M.M. Slinko, S. Luss. App. Cat. A, Gen. 571 (2019) 127-136
3. G. Spezzati, A.D. Benavidez, A.T. DeLaRiva, Y. Su, J.P. Hofmann, S. Asahina, E.J. Olivier, J.H. Neethling, J.T. Miller, A.K. Datye, E.J.M. Hensen. App. Cat. B: Env. 243 (2019) 36-46

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.010

## Síntesis y caracterización de zeolita STW en forma de aluminosilicato y pura sílice

Andrés Sala\*, Susana Valencia, Fernando Rey

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España

\*ansagas@upvnet.upv.es

### 1. Introducción

Las zeolitas presentan una gran diversidad estructural y de composición que les proporciona una enorme versatilidad en cuanto a sus aplicaciones<sup>1</sup>. La presencia de elementos trivalentes en la red, como el aluminio, genera cargas negativas que se compensan por especies catiónicas y, cuando estos cationes de compensación de carga son protones, se generan centros ácidos de tipo Brønsted<sup>2</sup>. En consecuencia, la acidez de una zeolita se ve directamente condicionada por la relación Si/Al de la red.

La zeolita STW es una zeolita de tamaño de poro medio que contiene canales helicoidales de 10 MR y ha sido en la última década foco de múltiples estudios debido a su estructura quirral<sup>3</sup>. Inicialmente se obtuvo como mezcla de los dos enantiomorfos en composición de silicogermanato y, recientemente, Davis et al. han descrito su preparación mediante el uso de agentes directores de estructura diseñados especialmente para obtener los dos enantiomorfos por separado<sup>4</sup>. Por otro lado, es posible sintetizar esta estructura en forma puramente silíceas<sup>5</sup> y como aluminosilicato<sup>6</sup>, lo que hace posible su uso en procesos de adsorción y catálisis. Sin embargo, las zeolitas STW en forma de aluminosilicato descritas hasta el momento poseen bajo contenido en Al<sup>6</sup> o este no se incorpora completamente en la red<sup>7</sup>. Nuestro trabajo tiene como objetivo la síntesis y caracterización de las propiedades físico-químicas de zeolitas STW con contenido variable de aluminio y en forma puramente silíceas para su posterior uso en procesos catalíticos y de adsorción de alcoholes.

### 2. Experimental

Para la síntesis de la zeolita STW se utilizó el agente director de estructura (ADE) *2-etil-1,3,5-trimetilimidazolio*, preparado a partir de la reacción de metilación del *2-etil-5-metilimidazol* con *Iodomethane*. Finalmente, el anión yoduro (I<sup>-</sup>) es intercambiado por hidroxilo (HO<sup>-</sup>) mediante resina de intercambio anionico (Amberlite IRN-78, Supelco). Las síntesis de los materiales se llevó a cabo a 150 °C y 160 °C durante 18 días en autoclaves bajo agitación (60 rpm), con una composición final de gel 0,5 ADE(OH): x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :0,5 HF: 4H<sub>2</sub>O donde x varía entre 0 ≤ x ≤ 0.02.

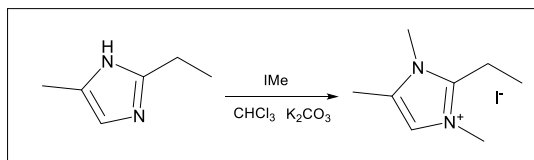


Figura 1. Síntesis ADE(I)<sub>2</sub>

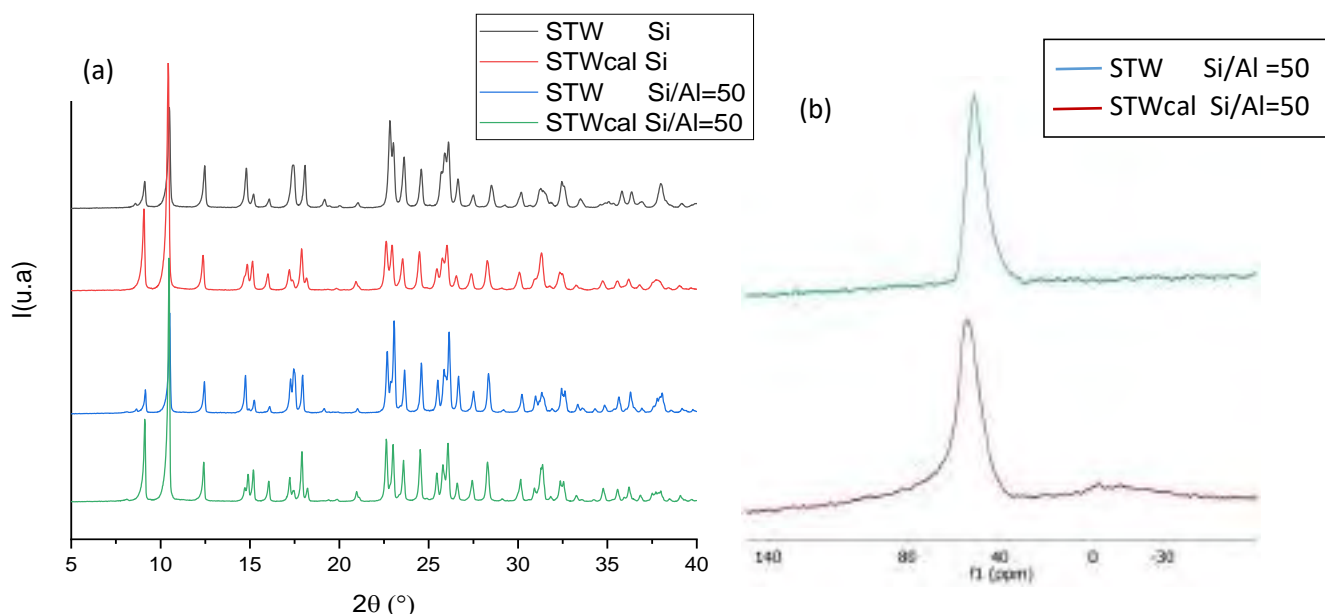
Para el caso específico de las zeolitas con alto contenido de aluminio, se requiere de la adición de siembra de STW relación Si/Al =100 previamente preparada, en el gel (4 % de la sílice). Los materiales son convertidos a su forma protónica mediante calcinación a 550 °C durante 8h en mufla. Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X en polvo (DRX), espectrometría de emisión atómica (ICP-AES), análisis térmico (TG), microscopía electrónica de barrido (FE-SEM), adsorción de N<sub>2</sub> y Ar,



resonancia magnética nuclear en estado sólido:  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$  (MAS-RMN), entre otras técnicas, para conocer sus propiedades fisicoquímicas.

### 3. Resultados y discusión

La cristalización de los geles descritos en el apartado anterior dio lugar a la formación de zeolita STW con distinto contenido en aluminio y en forma puramente silíceo. Todas ellas presentan las reflexiones características de la fase STW en los difractogramas de rayos X, independientemente de la relación Si/Al. Los análisis de ICP-AES confirman que la relación Si/Al de los geles de partida se mantiene en la zeolita final.



**Figura 2.** (a) difracción de rayos X en polvo (DRX). (b) Resonancia magnética nuclear en estado sólido  $^{27}\text{Al}$  (MAS-RMN)

Las muestras sintetizadas son muy estables frente al tratamiento térmico y mantienen la estructura después de ser calcinadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , como se observa en los difractogramas de rayos X (Figura 2a). Las propiedades texturales determinadas a partir de la adsorción de  $\text{N}_2$  confirman la buena cristalinidad observada por DRX. El estudio por RMN de  $^{27}\text{Al}$  indica que este se encuentra en entorno tetraédrico incorporado en la red de las zeolitas antes de calcar y, tras la calcinación, la mayor parte permanece en esa posición y solo una mínima proporción de Al se encuentra en posición octaédrica, tal como se muestra a modo de ejemplo para la zeolita de relación Si/Al=50 en la Figura 2b.

### 4. Conclusiones

Se ha sintetizado con éxito la zeolita STW con contenidos variables de aluminio y en forma puramente silíceo. Los materiales obtenidos se han caracterizado empleando distintas técnicas que han confirmado su buena cristalinidad y estabilidad térmica, así como la incorporación de Al en la red en contenidos superiores a los reportados hasta el momento.

### Referencias

1. C. Baerlocher, L.B. McCusker, <http://www.iza-structure.org/databases> (2010).
2. C.T.W. Chu, G.H. Kuehl, R.M. Lago, C.D. Chang, *Journal of Catalysis* 93 (1985) 451-458.
3. L. Tang, L. Shi, C. Bonneau, J. Sun, H. Yue, A. Ojuva, B.-L. Lee, M. Kritikos, X. Zou, *Nature Materials* 7 (2008) 381-385.
4. S.K. Brand, J.E. Schmidt, M.W. Deem, F. Daeyaert, M. E. Davis, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114 (2017) 5101-5106.
5. A. Rojas, M.A. Cambor, *Angewandte Chemie International Edition* 51 (2012) 3854-3856.
6. D. Jo, K. Lee, G.T. Park, S.B. Hong, *Journal of Catalysis* 335 (2016) 58-61.
7. P. Vinaches, A. Rojas, A.E.V. de Alencar, E. Rodríguez-Castellón, T.P. Braga, S.B.C. Pergher, *Applied Sciences* 8 (2018) 1634.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.011

## Aplicación de microreactores metálicos en los procesos catalíticos de purificación de hidrogeno

**Z. Boukha\*, J.R. González-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz**

Grupo de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Leioa, España

\* [zouhair.boukha@ehu.eus](mailto:zouhair.boukha@ehu.eus)

### 1. Introducción

El desarrollo de tecnologías energéticas más limpias y eficientes constituye uno de los grandes retos a los que se enfrenta la investigación científico-técnica en este siglo. El desarrollo de microrreactores no-clásicos para la mejora de los procesos catalíticos de producción y purificación de hidrógeno, y la miniaturización de los equipos, en el sistema de pre-alimentación de las pilas de combustible, se inscribe plenamente en este contexto [1-3]. Esto se debe fundamentalmente al importante incremento de los coeficientes de transferencia de materia y calor en comparación con los reactores convencionales. Además los microrreactores metálicos de tipo "malla" proporcionan una alta relación superficie/volumen y ofrecen una configuración que permite la generación de un flujo turbulento.

En esta comunicación se presentan datos relativos al método de la deposición de las películas catalíticas sobre mallas metálicas de acero; así que su comportamiento catalítico en la reacción Water-gas shift (WGS).

### 2. Experimental

Se han utilizado, como micro-estructuras metálicas, mallas de acero (diámetro del alambre = 100  $\mu\text{m}$ , luz de malla = 150  $\mu\text{m}$ ) suministradas por CISA. Previamente a la deposición de la hidroxiapatita (washcoating), las mallas se han tratado con una solución ácida de concentración 0,72 mol/l durante 15 horas.

La deposición de la película de hidroxiapatita sobre la malla se ha realizado por "washcoating". El objetivo de este estudio es de optimizar las condiciones experimentales para conformar una película con buena adherencia y homogeneidad. Para ello, se han preparado disoluciones con diferentes composiciones. En estas composiciones se utilizaron varios aditivos (alúmina coloidal, PVA, H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> y NH<sub>3</sub>) con distintas concentraciones (pH entre 4 y 11). Los recubrimientos se han realizado mediante 5 inmersiones sucesivas durante 10 minutos cada una. Posteriormente, las mallas se han secado a 110 °C durante 30 minutos y finalmente se han calcinado a 500 °C (1 °C/min) durante 4 horas. Se ha evaluado la eficacia del método empleado analizando la evolución de la densidad de deposición con el número de las inmersiones y después de someter las muestras a un test de adherencia (1 hora en un baño de ultrasonidos).

La caracterización de las muestras ha incluido medidas de gravimetría, microscopia electrónica de barrido (SEM), microanálisis por EDX, fisisorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, TPR, XPS, UV-Visible y DRX.

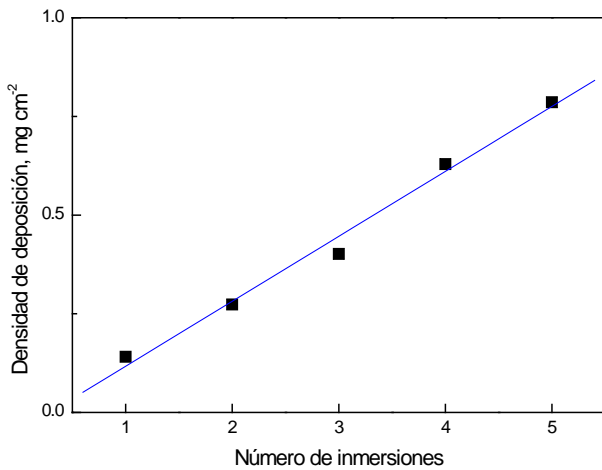
El comportamiento catalítico de las películas depositadas sobre las mallas metálicas en la reacción WGS se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo funcionando a presión atmosférica, con una GHSV = 2400 h<sup>-1</sup>, a temperaturas comprendidas entre 200 y 450 °C. Los productos de la reacción se analizaron con un cromatógrafo de gases. Para este estudio, se han utilizado películas de la formulación Pt(1)/La(1)/HAP-MG.

### 3. Resultados y discusión

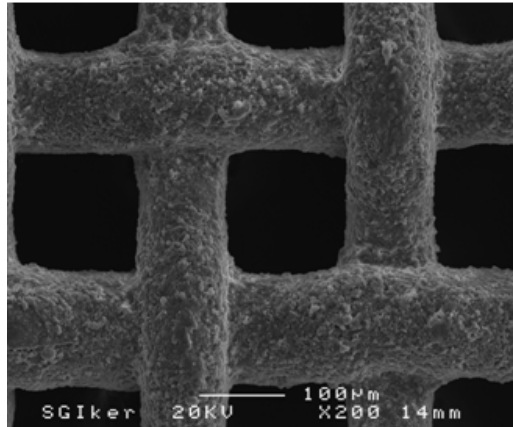
La Figura 1 recoge la evolución de la densidad de deposición de la HAP con el número de las inmersiones aplicadas. Se observa una tendencia lineal en todas las pruebas realizadas, con un coeficiente de regresión lineal próximo al 99%. Tras el washcoating con la suspensión de la HAP y posterior calcinación, el material

queda recubierto por una capa porosa de las partículas de HAP con un espesor de 5-6 micras (Figura 2), que resulta adecuada para la posterior impregnación de una fase metálica catalítica.

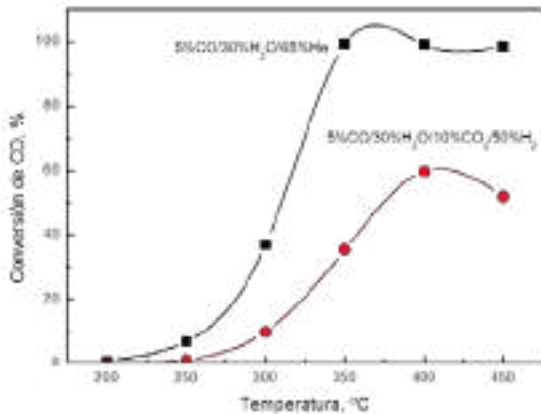
También se ha analizado el comportamiento catalítico del catalizador Pt(1)/La(1)/HAP-MG en la reacción WGS (Figura 3 y Figura 4). Los resultados obtenidos indican que el catalizador soportado sobre la malla se mantiene estable, ya que, en la primera hora de experimento, la conversión ha sido del 57%, descendiendo moderadamente hasta 50% al de veinte horas.



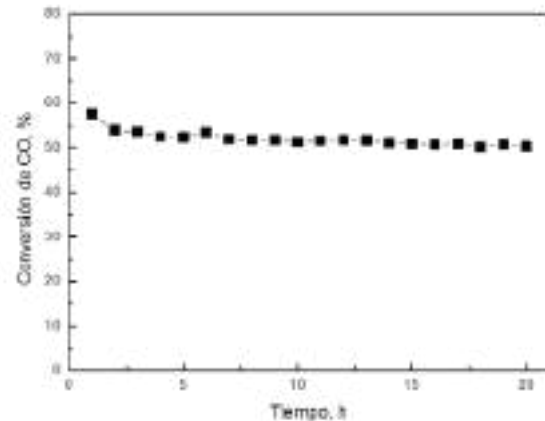
**Figura 1.** Evolución de la densidad de deposición de la HAP con el número de inmersiones.



**Figura 2.** Imagen SEM de la muestra HAP-MG calcinada a 500 °C.



**Figura 3.** Actividad catalítica de la muestra Pt(1)/La(1)/HAP-MG en la reacción WGS.



**Figura 4.** Curva de estabilidad para la muestra Pt(1)/La(1)/HAP-MG durante 20h a 375 °C (5%CO/30%H<sub>2</sub>O/10%CO<sub>2</sub>/50%H<sub>2</sub>).

#### 4. Conclusiones

Se ha depositado con éxito la hidroxiapatita sobre la superficie de los alambres de una malla de acero inoxidable. Se ha optimizado el método logrando una buena adherencia y homogeneidad de la película catalítica. También, el método empleado permite el control del espesor de la película formada.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero para este trabajo proporcionado por el Ministerio español de Economía y Competitividad (CTQ2015-73219-JIN (AEI/FEDER/UE) y ENE2013-41187-R) y el Gobierno del País Vasco (GIC IT-657-13).

#### Referencias

1. Z. Boukha, J.L. Ayastuy, A. Iglesias-González, B. Pereda-Ayo, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, Appl Catal B. 160–161 (2014) 629-640
2. Z. Boukha, J.L. Ayastuy, A. Iglesias-González, B. Pereda-Ayo, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, Int. J. Hydrogen Energy, 40 (2015) 7318-7328.
3. Z. Boukha, U. De La Torre, B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, Top. Catal. 59 (2016) 1002-1007.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.012

## Influence of the metal-ligand interface on the electrocatalytic performance of gold nanoparticles for the oxygen reduction reaction

David Alba-Molina<sup>1\*</sup>, Alain R. Puente Santiago<sup>2</sup>, Pedro Rodríguez-García<sup>3</sup>, Enrique Rodríguez-Castellón<sup>4</sup>, María T. Martín-Romero<sup>1</sup>, Luis Camacho<sup>1</sup>, Rafael Luque<sup>2</sup>, Juan J. Giner-Casares<sup>1</sup>, and Manuel Cano<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physical Chemistry and Applied Thermodynamics, University Institute of Nanochemistry (IUNAN), University of Córdoba, Spain.

<sup>2</sup> Department of Organic Chemistry, Ciudad, University Institute of Nanochemistry (IUNAN), University of Córdoba, Spain.

<sup>3</sup> Department of Physics, University of Córdoba, Spain.

<sup>4</sup> Department of Inorganic Chemistry, Crystallography and Mineralogy, University of Málaga, Spain.

\*Principal-Author: [q32almod@uco.es](mailto:q32almod@uco.es)

### 1. Introduction

A critical parameter for the advance of fuel cell technology is the development of efficient and cheap electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). During the last years, Au has emerged as interesting alternative to replace Platinum as catalyst [1]. Although macroscopic gold presents poor electrocatalyst properties for ORR due to its weak chemisorption ability derived from a filled d-band, on the nanoscale size this noble metal shows excellent electrocatalytic activities especially in alkaline media. To the date, most of the research works in the field has been focused on the understanding of the size effect, whilst the contribution of the surface coverage ligands has been rarely investigated. For this, our work highlights the contribution of the metal-ligand interface on the catalytic activity of Au toward ORR.

### 2. Experimental

15 nm of average size citrate-stabilized gold nanoparticles (AuNPs) with a uniform quasi spherical shape and narrow size distribution were synthesized following a traditional Turkevich method by the reduction of HAuCl<sub>4</sub> using sodium citrate [2]. Next, in order to obtain AuNPs with the same core and different surface coverage, ligand exchange processes were performed to obtain AuNPs decorated with three distinct organic ligands, such as cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), polystyrene sulfonate (PSS) and 11-mercaptoundecanoic acid (MUA).

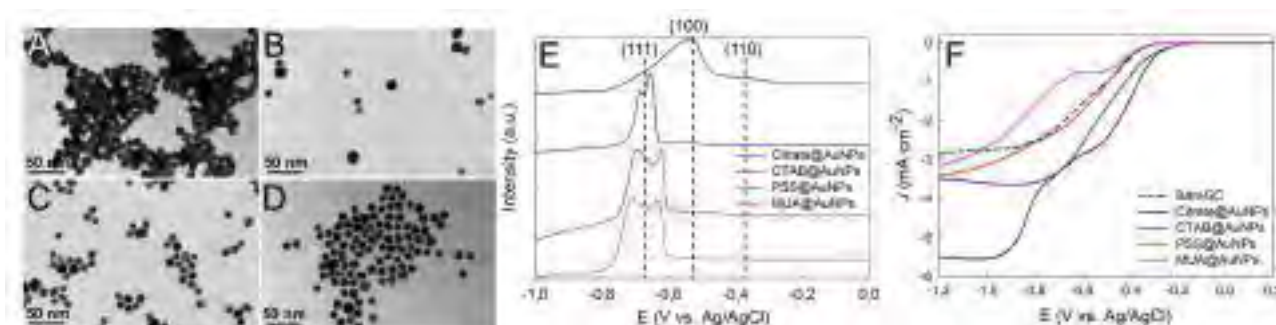
Cyclic voltammeteries were recorded on an AUTOLAB PGSTAT30 electrochemical analyser using a three-electrode system. Glassy Carbon (GC; disk diameter of 5 mm) was used as working electrode. A drop of 25  $\mu$ L of each sample (i.e. Citrate@AuNPs, CTAB@AuNPs, PSS@AuNPs or MUA@AuNPs) was loaded onto the clean surface of GC electrode and then dried overnight at 4 °C. A platinum sheet and an Ag/AgCl electrode were used as counter and reference electrodes, respectively. A 0.5 M potassium hydroxide was used as supporting electrolyte. All the solutions were purged prior to electrochemical measurements using nitrogen or oxygen gas.

Finally, we utilized density functional theory (DFT) on a model of Au(111) to further probe the effects of the different ligands on the Au surfaces and its reactivity consequences.

### 3. Results and discussion

Stable aqueous dispersions of CTAB@AuNPs, PSS@AuNPs and MUA@AuNPs were prepared from Citrate@AuNPs through simple ligand exchange processes based on concentration gradients. The successful functionalization of AuNPs with the different ligands was confirmed by UV-visible, Fourier-transmission

infrared (FTIR) and transmission electron microscopy (TEM; Figure 1 A-D) analysis. Then, X-Ray photoelectron spectrometry (XPS) and lead underpotential deposition (Pb-UPD; Figure 1E) analysis were used to study the steric hindrance of each ligand on the surface of AuNPs, showing significant changes in the surface structure of the particles. In addition, both static and dynamic electrochemical analysis through the ORR were performed to evaluate quantitatively the electronic effect on each type of metal-ligand interaction. The resulting rotating-disk voltammograms clearly demonstrate the different transport kinetic of  $O_2$  molecules per each metal-ligand interface (Figure 1F). Finally, DFT calculation results further confirmed the variations on the steric effect of each metal-ligand interface and its electronic consequences on the electrocatalytic activity.



**Figure 1.** (A-D) TEM images of Citrate@AuNPs, CTAB@AuNPs, PSS@AuNPs and MUA@AuNPs, respectively; (E) Desorption voltammetric profiles for the different AuNPs in  $N_2$  saturated 0.1 M NaOH and 1 mM  $Pb(NO_3)_2$ . Scan rate:  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (F) Rotating-disk voltammograms of the different AuNPs at same rotating rate of 2500 rpm, in  $O_2$  saturated 0.5 M KOH. Scan rate:  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### 4. Conclusions

Compared to the size effect, we demonstrated that the metal-ligand interface plays a leading role on the ORR performance of AuNPs. The obtained results could be extended to other metal-based nanocatalysts. Theoretical calculations demonstrate that the ORR on citrate-stabilized Au surfaces is thermodynamically more favoured.

#### Acknowledges

FQM-204 Research group; CTQ2017-83961-R project.

#### References

1. L. Zhanga, J. Zhanga, D.P. Wilkinson, H. Wang, *J Power Sources* 156 (2006) 171–182.
2. D. Alba-Molina, D. Rodríguez-Padrón, A.R. Puente-Santiago, J. J. Giner-Casares, M.T. Martín Romero, L. Camacho, L.O. Martins, M.J. Muñoz-Batista, M. Cano, R. Luque, *Nanoscale* 11 (2019) 1549-1554.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.013

## Síntesis y caracterización del primer AIPO con estructura STA-1 estable tras la calcinación

**N. González-Camuñas\***, F. Rey, A. Cantín

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avenida de los Naranjos s/n, 46022 València, Spain.

\*nugonca@itq.upv.es

### 1. Introducción

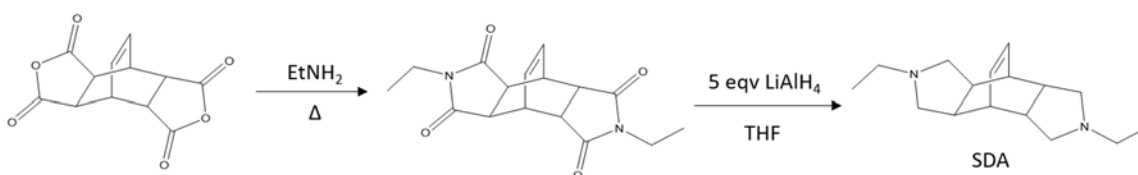
Desde el descubrimiento de los aluminofosatos porosos ( $\text{AIPO}_4$ ) por Wilson et al.<sup>1</sup>, la síntesis de estos materiales ha sido ampliamente estudiada, dando lugar a una gran diversidad estructuras, entre las que se incluyen diferentes polimorfos de estructuras zeolíticas. Hasta ahora se recogen en la bibliografía más de 40 tipos de estructuras de aluminofosatos diferentes<sup>2</sup>.

La estructura STA-1 (estructura tipo SAO) es un ejemplo muy interesante de aluminofosfato tridimensional de poro grande con canales de 12 miembros interconectados ( $6.5 \times 7.2 \text{ \AA}$  y  $7.0 \times 7.0 \text{ \AA}$ ), lo que genera una de las densidades estructurales más bajas descritas ( $14.2 \text{ T}/1000 \text{ \AA}$ ) y por tanto de gran interés en procesos de adsorción y catálisis con moléculas voluminosas. Hasta el momento sólo se tienen referencias bibliográficas de la estructura STA-1 obtenida como  $\text{Mg-AIPO}^3$  y  $\text{Zn-AIPO}^4$ , de baja estabilidad a la calcinación.

En el presente estudio se describe la síntesis del aluminofosfato puro con estructura tipo SAO, estable tras la eliminación del agente director de estructura por calcinación en aire seco.

### 2. Experimental

Las composiciones de los geles de síntesis estudiados cumplen las relaciones molares **1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1,3  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 1,6 SDA: 1,1 HF: 180  $\text{H}_2\text{O}$** , siendo el agente director de estructura (SDA) sintetizado de acuerdo al esquema de reacción de la *Figura 1*.



**Figura 1.** Esquema de reacción para la síntesis del agente director de estructura (SDA).

Los geles de síntesis obtenidos son sometidos a tratamiento hidrotérmal a  $175^\circ\text{C}$  durante 24h. Los sólidos resultantes se separaron por filtración, lavando con agua caliente con el fin de eliminar restos de fluoroaluminatos. A continuación, se secaron en estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante toda la noche.

Con el fin de eliminar el SDA de la estructura, se llevó a cabo la calcinación de la muestra a  $650^\circ\text{C}$  en aire seco para su posterior estudio.

Los materiales obtenidos se han caracterizado por difracción de rayos X (DRX), análisis químico (ICP), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X indican que se ha obtenido por primera vez la estructura STA-1 como aluminofosfato puro (Figura 2-a), de estructura estable tras la calcinación a 650°C en aire seco (Figura 2-b).

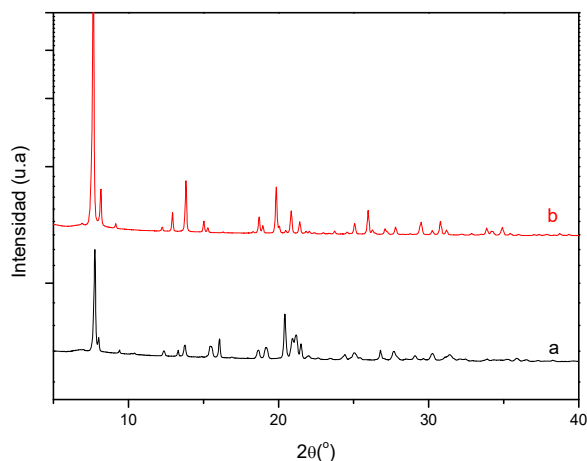


Figura 2. Difractograma de rayos X de la muestra *sin calcinar* (a) y calcinada a 650°C (b).

Los resultados obtenidos del análisis elemental indican que el agente director de estructura permanece estable durante la síntesis. La relación P/Al del sólido final difiere de la del gel de partida (P/Al= 0.83 y 1.3, respectivamente), lo que indicaría la presencia de defectos de fósforo en su estructura.

La Figura 3 recoge los espectros RMN-MAS de P y Al del sólido sin calcinar.

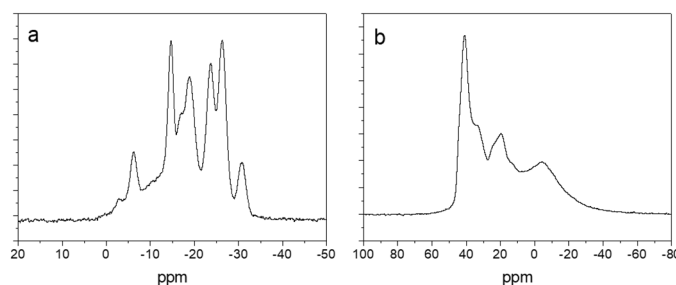


Figura 3. Espectro RMN-MAS de P (a) y Al (b).

La caracterización textural de la muestra se realizó tras su calcinación en aire seco, obteniéndose un área BET de 818 m<sup>2</sup>/g y un volumen de microporo de 0.36 cm<sup>3</sup>/g.

### 4. Conclusiones

Se ha llevado a cabo la síntesis del primer aluminofosfato puro con estructura STA-1 estable a la calcinación en aire seco, de gran interés para su estudio en diversas aplicaciones como adsorbente y catalizador en procesos con moléculas voluminosas. El SDA utilizado es un claro candidato para la síntesis de este aluminofosfato dopado con diferentes heteroátomos.

### Referencias

1. S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, U.S. Patent, (1982) 4, 310,440.
2. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/> (2018).
3. G. W. Noble, P. A. Wright, P. Lightfoot, R. E. Morris, K. J. Hudson, A. Kvik and H. Graafsma, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 81.
4. Ana B. Pinar, L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez- Pariente, Lynne B. McCusker, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 8125.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.014

## Una nueva vía renovable para la obtención del ácido succínico: la hidrogenación en fase acuosa de ácido maleico mediante transferencia catalítica con ácido fórmico

Y. Ródenas<sup>1</sup>, A.C. Alba Rubio<sup>4\*</sup>, D. Martín-Alonso<sup>2,3</sup>, F. Vila<sup>5</sup>, R. Mariscal<sup>1</sup>, and M. López Granados<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> EQS Group (Sustainable Energy and Chemistry Group), Institute of Catalysis and Petrochemistry (CSIC), C/ Marie Curie, 2, 28049 Madrid (Spain)

<sup>2</sup> Department of Chemical and Biological Engineering, University of Wisconsin-Madison, 1415 Engineering Drive, Madison, WI 53706, USA.

<sup>3</sup> Glucan Biorenewables LLC., Madison, WI 53719, USA.

<sup>4</sup> Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Toledo, Toledo, OH 43606, United States

<sup>5</sup> IBERCAT SL, C/ Faraday 7, PCM-Edificio CLAUD, 28049 Madrid, Spain

\*e-mail: mlgranados@icp.csic.es

### 1. Introducción

El ácido succínico (AcS) tiene múltiples aplicaciones en las industrias farmacéutica, alimenticia, de detergentes, cosmética, textil, fotografía, agroquímica y en la producción de poliamidas y poliésteres. Además, el AcS es también un intermediario en la producción de gamma-butirolactona, 1,4-butanodiol y tetrahidrofurano a partir de anhídrido maleico o ácido maleico (AcM)<sup>1</sup>. Hasta hace poco, el AcS sólo se producía a partir de anhídrido maleico petroquímico. Más recientemente, la fermentación de azúcares, una ruta renovable, se está volviendo competitiva. La fermentación presenta algunos inconvenientes asociados con el manejo de microorganismos, el control preciso del pH y otras variables de operación, su bajo rendimiento temporal (se requieren largos tiempos de fermentación) y problemas serios en la separación y purificación desde el caldo de fermentación. En este trabajo, demostramos una nueva ruta renovable diferente basada en la hidrogenación en fase acuosa de AcM y utilizando ácido fórmico (AcF) como agente hidrogenante.

Aunque el AcF y el AcM se derivan actualmente de materias primas fósiles, ya se ha demostrado técnicamente su potencial producción desde lignocelulosa. El AcF renovable es posible, por ejemplo, mediante el llamado proceso OxFA o como un subproducto de la producción de ácido levulínico a partir de lignocelulosa. El AcM renovable se puede producir mediante la oxidación de diferentes plataformas derivadas de lignocelulosa. En este contexto, un proceso muy ventajoso para producir AcM es la oxidación de furfural a AcM usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acuoso<sup>2</sup>. En tal caso, se libera una molécula de AcF por cada molécula de AcM formada y, por lo tanto, esta mezcla de reacción podría utilizarse para producir AcS sin la incorporación de AcF externo, siempre que la reacción pueda realizarse en medio acuoso y con una cantidad estequiométrica de AcF. Este último era nuestro objetivo: realizar la reacción en agua (no en medio orgánico) y con la cantidad estequiométrica de AcF.

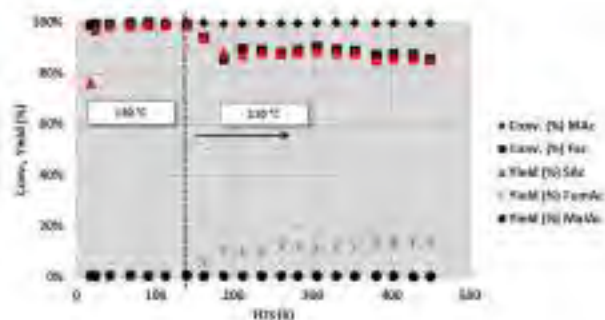
### 2. Experimental

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en dos tipos de reactores: reactor tipo batch para los estudios de optimización de las variables de operación y reactor de flujo en continuo para las medidas de estabilidad. Además los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas: isotermas de N<sub>2</sub>, quimisorción de CO, TEM y XPS.

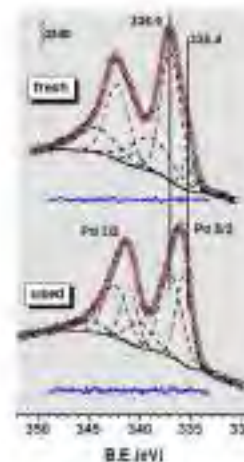
### 3. Resultados y discusión



En esta comunicación se mostrará que, de los diferentes metales nobles (Ru,Rh, Pd y Pt) y soportes estudiados y usando las condiciones de reacción óptimas, el catalizador Pd/C fue el más activo, selectivo y



**Figura 1.** Estudio a largo plazo de las propiedades catalíticas del sistema Pd/C en continuo, incorporando NaOH para neutralizar parcialmente el AcM y el AcF. Condiciones de reacción: 2.5 wt.% of AcM, WHSV = 12 h<sup>-1</sup>, FumAc = fumaric acid, MalAc = malic acid.



**Figure 2.** Nivel interno Pd 2p del catalizador Pd/C fresco y usado. Símbolos: círculo sin relleno = datos exp.; líneas discontinuas = picos obtenidos por deconvolución; línea roja = suma de todos la líneas deconvolucionadas; línea negra = línea base; línea azul = diferencia entre los datos exper. y la simulación.

estable para llevar a cabo la reacción a T y P similares a las utilizadas en el proceso petroquímico con H<sub>2</sub> gas. En la Figura 1 se muestra un estudio de la estabilidad a largo plazo (varios días) cuando el catalizador se usó en flujo continuo (tiempo de contacto de 12 h<sup>-1</sup>) durante 450 h y a dos temperaturas de reacción diferentes (130 y 110 °C): no se detectó que el catalizador se desactivara (se descartó mediante análisis químico la lixiviación de Pd). A 130 °C (conversión completa), el rendimiento fue superior a 0,30 g AcS·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. Otras formulaciones con otros soportes o metales nobles mostraron un peor rendimiento. El catalizador es además capaz de procesar AcM y AcF recuperados directamente de la oxidación de furfural con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que confirma que es posible una vía de producción de AcS completamente renovable desde furfural.

Los estudios isotópicos usando fórmico deuterado nos permitieron concluir que la hidrogenación procede principalmente por transferencia directa del hidrógeno no ácido (formilo) del ácido fórmico al C=C del ácido maleico. El segundo hidrógeno requerido para completar la hidrogenación (se está usando AcF estequiométrico) no involucra el protón ácido si no un átomo de H del H<sub>2</sub>O. La hidrogenación indirecta con el H<sub>2</sub> procedente de la descomposición de AcF es una ruta minoritaria. Finalmente, el estudio con XPS (Figura 2) detectó en la superficie de las partículas de Pd del catalizador usado Pd(0) y Pd(2+), lo que plantea la cuestión de la relevancia de Pd(2+) como posibles sitios activos de la reacción.

#### 4. Conclusiones

El sistema catalítico basado en Pd/C es un excelente catalizador y muy estable (no se observó lixiviación de Pd) para realizar la hidrogenación de ácido maleico a succínico en medio acuoso y mediante transferencia catalítica de H<sub>2</sub>, usando una cantidad estequiométrica de ácido fórmico como fuente de hidrógeno. Todo esto hace posible una nueva vía renovable para obtener ác. succínico desde la biomasa.

#### Referencias

1. R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba and M. López Granados, Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 1144–1189.
2. A. C. Alba-Rubio, J. L. G. Fierro, L. León-Reina, R. Mariscal, J. A. Dumesic and M. López Granados, Oxidation of furfural in aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysed by titanium silicalite: Deactivation processes and role of extraframework Ti oxides, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **202**, 269–280.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.015

## Catalizadores de nitruro de níquel soportados en una sílice comercial para la hidrogenación selectiva de furfural en fase gaseosa

Carmen Pilar Jiménez Gómez<sup>1\*</sup>, Juan A. Cecilia buentado<sup>1</sup>, Chiara Depilippi<sup>2</sup>, Pedro Maireles Torres<sup>1</sup>, Cristina Giordano<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga (Spain)

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Queen Mary University of London, SBSC (United Kingdom)

\*Autor principal: carmenpjg@uma.es

### 1. Introducción

En las últimas décadas, el crecimiento del consumo mundial de energía, el agotamiento de las reservas de petróleo y las preocupaciones ambientales han incrementado el interés en el desarrollo de alternativas a los combustibles fósiles. En este sentido, los recursos de carbono no fósiles están adquiriendo un papel fundamental para la producción de energía, biocombustibles y productos químicos a partir de diferentes materias primas disponibles<sup>1</sup>. La biomasa lignocelulósica es el recurso de carbono no fósil más abundante y económico, y puede no competir con la cadena alimentaria, considerándose la fuente de carbono más sostenible<sup>2,3</sup>. Concretamente, la hemicelulosa tiene un alto potencial, ya que tras su hidrólisis y la deshidratación de la xilosa resultante se puede obtener furfural<sup>2</sup>, que es una importante molécula plataforma<sup>3</sup>. Actualmente, la hidrogenación de furfural permite la producción de una amplia gama de productos químicos de alto valor añadido: alcohol furfurílico (FOL), 2-metilfurano (MF) y furano, entre otros. Por ejemplo, FOL es un producto químico importante para la fabricación de resinas de fundición con excelentes propiedades químicas, térmicas y mecánicas, mientras que el furano se utiliza para la síntesis de heterociclos. Este proceso catalítico se lleva a cabo usando catalizadores metálicos, principalmente basados en cromita de cobre; sin embargo, la toxicidad del cromo ha impulsado el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente. En bibliografía se han propuesto catalizadores metálicos sin cromo, a base de Cu o Ni, activos y selectivos hacia los productos de reacción antes mencionados, en función de las condiciones experimentales y del binomio fase activa – soporte. Los carburos y nitruros de metales de transición presentan una estructura electrónica similar a la de algunos metales nobles y, por lo tanto, se espera que posean actividades catalíticas similares a las de los metales del grupo del platino<sup>4</sup>. El nitruro de níquel soportado en carbono muestra, en la hidrogenación de varias moléculas orgánicas, una conversión similar a la del níquel soportado, pero con un patrón de selectividad diferente. En nuestro caso, se ha cambiado el soporte de carbón por una sílice comercial para estudiar su comportamiento catalítico en la hidrogenación de furfural en fase gaseosa, donde los catalizadores basados en níquel exhiben un alto poder hidrogenante, pero con una baja selectividad, dando lugar a un amplio espectro de productos hidrogenados.

### 2. Experimental

Nanopartículas homogéneas y bien definidas de nitruro de níquel/Ni pueden prepararse mediante un proceso sol-gel modificado denominado *urea glass route* (UGR)<sup>5</sup>. Con esta metodología se ha preparado una serie de catalizadores con diferentes cargas de níquel (2.5-30% en peso) soportados en una sílice comercial, siguiendo el método descrito por Cristina Giordano y col.<sup>5</sup>

### 3. Resultados y discusión

La identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X ha permitido corroborar la formación de nanopartículas de  $\text{Ni}_3\text{N}$ , y en algunos casos se ha detectado la presencia de níquel metálico. Además, el análisis químico elemental y los datos XPS han confirmado la formación de la fase de nitruro de níquel. El estudio de su comportamiento catalítico revela que los catalizadores con una carga del 5-10% en peso de Ni exhiben una mayor estabilidad, manteniendo valores de conversión de furfural superiores al 75% después de 5 h de reacción a  $170^\circ\text{C}$ , y los principales productos detectados fueron el alcohol furfúrico (hidrogenación) y el furano (decarbonilación) (Figura 1). Esto nos indica que hay dos tipos de sitios activos presentes en la superficie del catalizador. Cabe destacar la alta actividad catalítica de esta familia de catalizadores, ya que exhiben unos resultados mejores que los catalizadores de  $\text{Cu-ZnO}$ <sup>6</sup>, incluso disminuyendo la temperatura de reacción y la relación molar  $\text{H}_2/\text{furfural}$ , y aumentando la concentración de furfural y los valores de WHSV. Las condiciones experimentales se han optimizado para lograr el máximo rendimiento en el producto objetivo, pero conservando una alta actividad y estabilidad. Los catalizadores frescos y usados mediante diferentes técnicas físico-químicas para elucidar las correspondientes relaciones estructura-actividad-estabilidad.

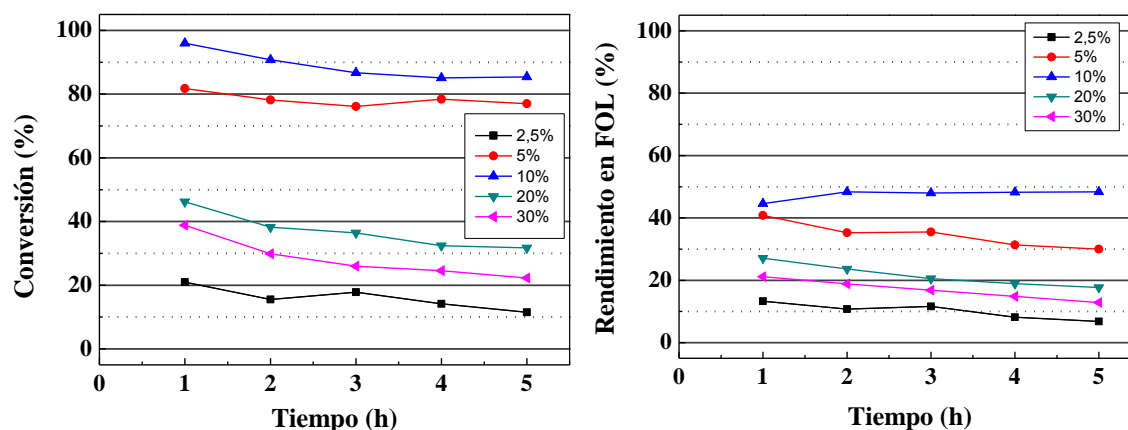


Figura 1. Conversión de Furfural (izquierda) y rendimiento en FOL (derecha) de los catalizadores de  $\text{Ni}_3\text{N-SiO}_2$  con diferentes cargas de Ni en función del tiempo de reacción (Condiciones experimentales:  $T_R = 170^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{cat}} = 75$  mg, Flujo de  $\text{H}_2 = 10$  ml  $\text{min}^{-1}$ , Flujo alimento =  $4.6$  mmol $_{\text{FUR}}$   $\text{h}^{-1}$ ).

### 4. Conclusiones

El catalizador de  $\text{Ni}_3\text{N-SiO}_2$  con una carga del 10% de Ni presenta los mejores resultados, obteniéndose una conversión del 85 % después de 5 h de reacción. Además, se observa que el catalizador se mantiene estable a lo largo del tiempo de reacción. A  $170^\circ\text{C}$  se obtienen rendimientos en FOL y furano del 50 y 30%, respectivamente. Sin embargo, cuando aumentamos la temperatura hasta  $230^\circ\text{C}$ , el patrón de selectividad cambia, ya que a altas temperaturas se ve favorecida la formación de furano.

### Referencias

1. G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044–4098.
2. S.G. Wettstein, D. Martín Alonso, E.I. Gürbüz, J.A. Dumesic, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1 (2012) 218–224.
3. R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1144–1189.
4. W. Yao, P. Makowski, C. Giordano, F. Goettmann, *Chem. - A Eur. J.* 15 (2009) 11999–12004.
5. G. Clavel, V. Molinari, A. Kraupner, C. Giordano, *Chem. - A Eur. J.* 20 (2014) 9018–9023.
6. C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia, D. Durán-Martín, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, R. Mariscal, P. Maireles-Torres, *J. Catal.* 336 (2016) 107–115.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.016

## Síntesis y caracterización de nanopartículas periódicas mesoporosas organosilícicas (PMO-NPs)

Raúl Rojas Luna<sup>1\*</sup>, Dolores Esquivel<sup>1</sup>, Juan Amaro-Gahete<sup>1</sup>, Daniel Cosano<sup>1</sup>, José Rafael Ruiz<sup>1</sup>, Francisco José Romero-Salguero<sup>1</sup>, César Jiménez-Sanchidrián<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Nanoquímica (IUNAN), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba, España.

\* Autor principal: [g32rolur@uco.es](mailto:g32rolur@uco.es)

### 1. Introducción

Los PMOs (Periodic Mesoporous Organosilicas) son uno de los materiales porosos híbridos orgánico-inorgánicos más representativos. Debido a la gran diversidad de precursores organosilícicos, las propiedades físico-químicas y los grupos funcionales en cada material PMO se pueden ajustar según su área de aplicación.<sup>1</sup> Ellos se han empleado en áreas como la catálisis, cromatografía, dispositivos electrónicos, inmovilización de enzimas, etc.

En este trabajo se han preparado nanopartículas periódicas mesoporosas organosilícicas (PMO NPs), a partir de diferentes procedimientos de síntesis<sup>2-4</sup>. El método de preparación general de las PMO NPs consiste en una reacción de condensación de una fuente de sílice pura (tetraetoxisilano, TEOS) y un precursor organosilano con grupos tioles (tiol-alkil trietoxisilano, TBTEE), variando el porcentaje de este último entre un 10 - 20 % en la mezcla de síntesis. Los materiales sintetizados se han caracterizado por diferentes técnicas para confirmar su tamaño y ordenamiento estructural. Dada la capacidad de funcionalización del grupo -SH y las buenas propiedades de estos materiales, estos materiales resultan ser de gran interés para catálisis y biomedicina.

### 2. Experimental

Todos los métodos de síntesis que se han empleado para la obtención de las PMO NPs presentan las siguientes etapas comunes: adición de surfactante al medio de reacción, adición de precursores, etapa de envejecimiento, etapa de lavado y eliminación del surfactante. El agente director de estructura usado en los tres métodos de síntesis es bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Como medio de síntesis, se ha empleado tanto NH<sub>4</sub>OH como NaOH. Los precursores que se han utilizado para la síntesis de las PMO NPs han sido tetraetoxisilano (TEOS) y 1-tiol-1,2-bis(trietoxisilil)etano (TBTEE) (Figura 1) en diferentes proporciones. Las condiciones de temperatura y tiempo empleadas a lo largo del proceso de preparación de las nanopartículas han variado según el procedimiento de síntesis. Tras la síntesis, las moléculas de surfactante han sido eliminadas del interior de los poros mediante una disolución etanólica acidificada. Todas la nanopartículas sintetizadas se han secado a vacío a 80 °C.

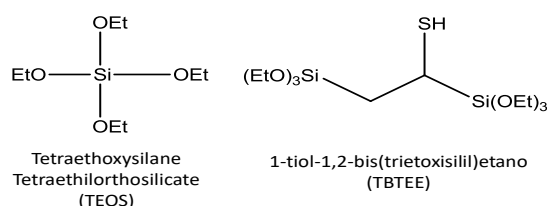


Figura 1. Precursores utilizados en la preparación de nanopartículas periódicas mesoporosas organosilícicas (PMO NPs)

### 3. Resultados y discusión

Las nanopartículas sintetizadas se han caracterizado mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Dispersión Dinámica de Luz (DLS). Bajo las condiciones empleadas, sólo las nanopartículas sintetizadas con 100% TEOS presentan una estructura hexagonal ordenada. El resto de partículas obtenidas con un porcentaje de grupos tioles en el medio de síntesis no presentan ordenamiento estructural.

Las imágenes de SEM obtenidas para las diferentes partículas confirman su morfología esférica, así como un tamaño de partícula en torno a 200-300 nm (Figura 2). A diferencia, valores superiores se han obtenido mediante las medidas de DLS. Este ligero aumento observado en DLS se debe a que esta técnica no sólo mide el tamaño de las nanopartículas sino también la esfera de coordinación de las moléculas solvatadas alrededor de la misma. Además, agregados de partículas fue también observado al llevar a cabo las medidas de DLS en disolución.

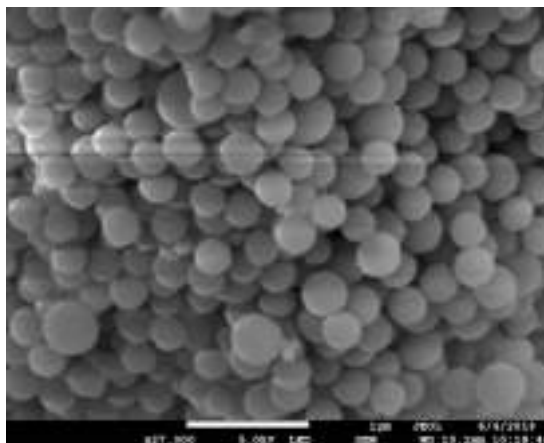


Figura 2. Imagen SEM de nanopartículas periódicas mesoporosas organosilícicas (PMO NPs).

### 4. Conclusiones

Se han obtenido nanopartículas periódicas mesoporosas organosilícicas (PMO NPs) funcionalizadas con grupos  $-SH$  siguiendo diferentes procedimientos de síntesis. Medidas de SEM confirman tamaños de partícula entre 200 – 300 nm. Debido a la posible oxidación de los grupos  $-SH$  a grupos  $-SO_3H$ , estas nanopartículas resultan de gran interés para su futura aplicación en catálisis.

### Agradecimientos

Los autores agradecen las ayudas concedidas por la Fundación Ramón Areces, Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346) y Fondos Feder. R. R. agradece a la Universidad de Córdoba por la concesión de una Beca Semillero de Investigación (2018).

### Referencias

1. P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethlas, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, Chem. Soc. Rev. 42 (2013), 3913 – 3955.
2. N. Lu, Y. Tian, W. Tian, P. Huang, Y. Liu, Y. Tang, C. Wang, S. Wang, Y. Su, Y. Zhang, J. Pan, Z. Teng, G. Lu, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016), 2985 – 2993.
3. J. Croissant, D. Salles, M. Maynadier, O. Mongin, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, X. Cattöen, M. Wong, A. Gallud, M. García, M. Gary-Bobo, L. Raehm, J. Durand, Chem. Mater. 26 (2014), 7214 – 7220.
4. S. Huh, J. W. Wiench, J.-C. Yoo, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, Chem. Mater. 15 (2003), 4247-4256.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.017

## Síntesis de silicoaluminofosfatos con grupos sulfónico en su estructura. Aplicación en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-butanol.

**L.M. Aguado-Deblas\***, R. Estevez, F.M bautista, D. Luna

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Nanoquímica (IUNAN), Campus de Rabanales, Crta. Nacional IV Km 396. Córdoba, España.*

*\*e-mail: q12agdel@uco.es*

### 1. Introducción

El presente trabajo es una continuación de varios estudios previos, en los que se ha abordado la síntesis de una serie de silicoaluminofosfatos amorfos con grupos sulfónico en su estructura. En dichos estudios se trataron diferentes condiciones de síntesis, como la relación molar Al/P, la cantidad de organosílice empleada, así como la temperatura de calcinación, consiguiéndose una incorporación de grupos sulfónico del 60% respecto de la incorporación teórica<sup>1</sup>. Con el fin de conseguir una mayor incorporación de grupos sulfónico en los catalizadores, en este estudio se ha evaluado la influencia del pH y de diferentes relaciones Al/P no estudiadas previamente. Los catalizadores así sintetizados se han empleado en la reacción de eterificación de la glicerina (G) con *tert*-butanol (TBA), que rinde diferentes éteres, entre ellos los diéteres (DTBGs) y el triéter (TTBG) de la glicerina, conocidos como h-GTBE, que resultan de gran interés por su aplicación como aditivos oxigenados en combustibles, logrando disminuir la emisión de partículas contaminantes.<sup>2</sup>

### 2. Experimental

Los sólidos se han sintetizado mediante un método sol-gel a partir de disoluciones de AlCl<sub>3</sub> y ácido ortofosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ajustando diferentes relaciones molares Al/P. Tras un tiempo de agitación, se adicionan 10 mmoles de 2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano (C) o (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) y, finalmente, se añade NH<sub>4</sub>OH hasta alcanzar el pH deseado. Los catalizadores se nombrarán como C-AIPO(x)-(y) o MPTMS-AIPO(x)-(y), donde x representa la relación molar Al/P e y el pH alcanzado en la síntesis. Los sólidos se calcinaron a 250 °C, excepto el sintetizado con MPTMS, que se calcinó a 210 °C. Los sólidos se han caracterizado por diferentes técnicas, tales como Difracción de Rayos X, Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub>, Fluorescencia de Rayos X y Análisis Termogravimétrico.

La reacción se ha llevado a cabo en un microondas de la marca CEM, en modo Discover (presión autógena) empleando las siguientes condiciones de reacción: 85 °C, 5% en peso de catalizador referido al peso inicial de glicerina, relación molar TBA/G 4:1 y 15 min de tiempo de reacción. La cuantificación se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases. A modo comparativo, se ha empleado una resina de intercambio iónico, la Amberlita-15, ampliamente utilizada en reacciones que requieren de centros ácidos de Bronsted.

### 3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran las propiedades texturales, así como la acidez y la relación molar real Al/P, obtenidas por Fluorescencia de Rayos X para cada uno de los catalizadores. El análisis textural de los sólidos parece indicar que, tanto la relación molar Al/P como el pH tienen influencia en las propiedades texturales de los mismos. De hecho, para un mismo valor de pH (5), al aumentar la relación Al/P disminuye la S<sub>BET</sub>. Asimismo, un aumento del pH provoca un aumento de la superficie específica. Así, es el catalizador con la relación Al/P (4) y el pH de síntesis de 7, el que presenta una mayor área superficial. De los resultados de FRX, se puede ver cómo, en general, las relaciones molares son muy similares a las teóricas. En cuanto a la acidez, calculada como mmoles de S/g, el sólido que presentó una mayor acidez fue el C-AIPO(3)-(5).

Tabla 1. Propiedades texturales; Composición y acidez medida por FRX.

Catalizador	Propiedades texturales				Composición y acidez	
	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{P}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Mesoporos (%)	Macroporos (%)	Al/P molar ratio	Acidez (mmoles S/g)
C-AIPO(3)-(5)	93	0.5	48	52	3.3	1.9
C-AIPO(4)-(3)	3	0.11	3	97	4.1	1.6
C-AIPO(4)-(5)	18	0.21	14	86	4.3	1.4
C-AIPO(4)-(7)	170	0.47	64	36	3.9	1.5
MPTMS-AIPO(4)-(5)	23	0.12	24	76	3.6	1.4
C-AIPO(6)-(6)	70	0.38	64	36	6.6	1.6
C-AIPO(10)-(5)	3	0.14	-	100	9.1	1.4
A-15*	39	0.34	-	-	-	4.7

\* Datos proporcionados por la casa comercial Sigma Aldrich.

La Figura 1 muestra la actividad exhibida por los catalizadores en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol. Entre los diferentes catalizadores testados, los mejores resultados se han obtenido con el sólido C-AIPO(3)-(5), incluso superiores a los obtenidos con la A-15. Este catalizador es el que presentó una mayor acidez. No obstante, las propiedades texturales parecen jugar también un papel importante. De hecho, comparando sólidos con valores de acidez similares, como el C-AIPO(4)-(5) y el C-AIPO(10)-(5) así como el C-AIPO(4)-(3) y el C-AIPO(6)-(6), aquellos con menor superficie presentan una menor actividad.

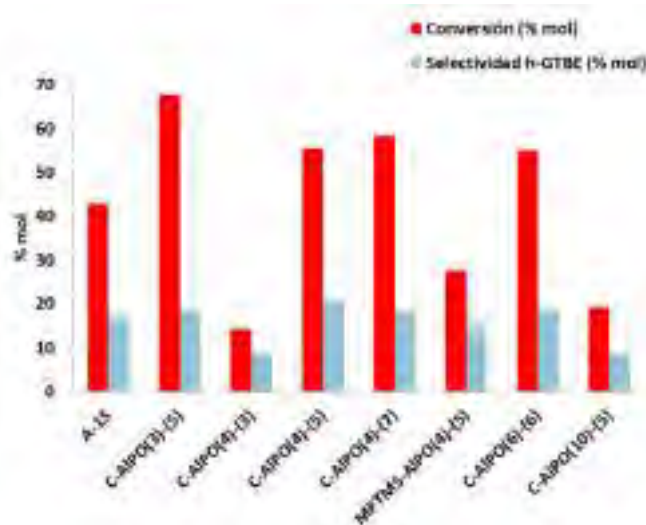


Figura 1. Conversión y selectividad a los h-GTBE con los catalizadores empleados.

#### 4. Conclusiones

Se han estudiado diferentes condiciones de síntesis, pH y relación molar Al/P, en la obtención de una serie de silicoaluminofosfatos amorfos con el fin de conocer la influencia de dichas variables en la incorporación de grupos sulfónico en su estructura. Tanto el pH como la relación Al/P tienen influencia en las propiedades texturales de los catalizadores. La actividad catalítica de los sólidos está relacionada tanto con la acidez como con las propiedades texturales.

#### Referencias

1. R. Estévez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F. Bautista, Applied Catalysis B: Environmental 213 (2017) 42-52.
2. H.S. Kesling Jr, L.J. Karas, F.J. Liotta Jr, Diesel fuel, Google Patents (1994).

#### Agradecimientos

MICINN (ENE 2016-81013-R).



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.018

## Versatilidad del MOF MIL-88A para su aplicación en catálisis heterogénea y almacenamiento de energía en baterías

**Juan Amaro-Gahete<sup>1\*</sup>, Almudena Benítez<sup>2</sup>, Álvaro Caballero<sup>2</sup>, Dolores Esquivel<sup>1</sup>, Francisco J. Romero-Salguero<sup>1</sup>, César Jiménez-Sanchidrián<sup>1</sup>, Julián Morales<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, España.

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, España.

\*Autor principal: q22amgaj@uco.es

### 1. Introducción

Los materiales metal-orgánico estructurados (MOFs) se incluyen dentro de los polímeros de coordinación porosos (PCPs) y representan una nueva clase de materiales porosos híbridos orgánico-inorgánicos. Estos compuestos son sólidos cristalinos cuya estructura se mantiene a través de fuertes interacciones entre los iones metálicos (clusters) y las moléculas orgánicas multidentadas (linkers). La combinación de estos dos componentes en un MOF brinda oportunidades ilimitadas para adaptar el material al propósito elegido. Los MOFs se han estudiado ampliamente como materiales funcionales para diversas aplicaciones como adsorción selectiva de gases y separación, almacenamiento de hidrógeno, sensores químicos, catálisis heterogénea y administración de fármacos, entre otras. Su utilización en múltiples aplicaciones se debe a sus características únicas y ventajosas, que incluyen un área superficial específica alta, poros ordenados, regulares y ajustables a la estructura, diversidad en las composiciones químicas, síntesis sencilla, así como química y funcionalidades controlables. Recientemente, estos materiales han sido de interés en el campo del almacenamiento y conversión de energía.<sup>1</sup>

El MOF nombrado como MIL-88A es un material híbrido orgánico-inorgánico compuesto por trímeros de octaedros de hierro (III) interconectados a través de dianiones fumarato creando canales abiertos que le confieren elevada área superficial y porosidad. Las propiedades estructurales de este material lo convierten en un buen candidato para ser empleado como catalizador heterogéneo, dada la facilidad de acceso de sustratos al centro activo del MOF. Adicionalmente, se espera que el MIL-88A sea un buen anfitrión para la impregnación de azufre de cara a ser usado como cátodo en baterías Litio-Azufre (Li-S), uno de los sistemas más avanzados de almacenamiento de energía. Además, la presencia de iones de hierro puede ofrecer centros ácidos de Lewis y permitir fuertes interacciones con el azufre y los polisulfuros de litio ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $1 \leq x \leq 8$ ); mitigando así uno de los problemas principales de las baterías de Li-S conocido como 'efecto shuttle' y que consiste en la disolución de estos polisulfuros en el electrolito.<sup>2</sup>

En este trabajo de investigación se ha abordado el estudio multifuncional del MOF MIL-88A como catalizador heterogéneo en reacciones de oxidación y cianosililación, así como su empleo en un sistema de almacenamiento energético basado en baterías Li-S.

### 2. Experimental

La síntesis del MIL-88A se llevó a cabo mediante un proceso asistido por ultrasonidos durante 1 hora. La caracterización principal se realizó mediante difracción de rayos X, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.<sup>3</sup>

Este material fue empleado como catalizador heterogéneo en dos reacciones. La reacción de cianosililación fue llevada a cabo partiendo de benzaldehído y cianuro de trimetilsililo (0.87:2.6) como sustratos y el MOF



como catalizador a temperatura ambiente durante 17 h bajo atmósfera de  $N_2$ . Por otro lado, el MOF fue aplicado en la reacción de oxidación del estireno empleando hidróperóxido de terc-butilo como agente oxidante (1:4) a  $90^\circ C$  durante 1h. Adicionalmente, se realizaron ensayos de heterogeneidad mediante el filtrado del catalizador a mitad del tiempo total de reacción.

Para su aplicación como electrodo de baterías Li-S, el composite MOF/S se preparó mediante un sencillo método mecano-químico. El electrodo catódico se preparó mezclando un 70 % del composite con un 20 % aditivo conductor y un 10 % aglomerante (PVDF), agregando NMP como dispersante y soportándolo sobre aluminio metal. El análisis electroquímico de los electrodos se realizó en baterías estándar tipo botón del modelo CR2032. El electrolito empleado fue una sal de LiTFSI con  $LiNO_3$  en DOL y DME.

### 3. Resultados y discusión

La caracterización textural demostró que el material MIL-88A posee valores de área superficial de  $360\text{ m}^2/\text{g}$  y volumen de poro de  $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ , catalogándose la mayor parte en el rango de los microporos ( $<2\text{ nm}$ ).

La actividad catalítica del MOF MIL-88A en la reacción de cianosililación fue evaluada en términos de conversión alcanzando hasta un 76.2 %, un valor que muestra una diferencia notable con respecto a la reacción en blanco sin catalizador (34.1 %). En cuando a la reacción de oxidación del estireno, se obtuvo un valor del 52.1 % de conversión y una selectividad hacia el óxido de estireno del 10 %. De la misma manera, la reacción en blanco mostró una conversión inferior a la reacción catalizada (19.3 %). Los ensayos de filtrado del catalizador corroboraron que las reacciones transcurrían en condiciones heterogéneas.

El análisis termogravimétrico del composite MOF/S permitió determinar el contenido de azufre en un 30 %. Los resultados electroquímicos confirman que el composite MOF/S puede emplearse como electrodo positivo mostrando perfiles de carga/descarga característicos de baterías Li-S. Las medidas galvanostáticas realizadas en un rango de voltaje entre 1.9-2.6 V permiten ciclar una celda a diferentes densidades de corriente (*rate capability*). Los valores de capacidad suministrados por la celda Li-S fueron superiores a  $150\text{ mAh g}_s^{-1}$  en todas las velocidades de ciclaje (entre C/10 y 1C, siendo  $C = 1675\text{ mA g}_s^{-1}$ ).

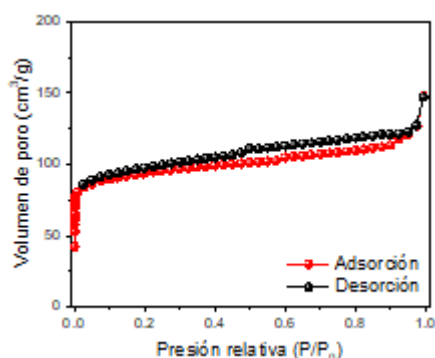


Figura 1. Curvas de adsorción-desorción de  $N_2$  para MIL-88A

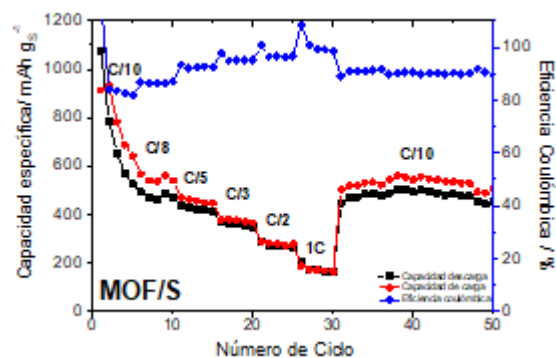


Figura 2. Prueba de *rate capability* del composite MOF/S

### 4. Conclusiones

El material sintetizado (MOF MIL-88A) ha demostrado tener las características necesarias y versatilidad idónea para ser utilizado como catalizador heterogéneo y como matriz de sistemas de almacenamiento de energía. En las reacciones de cianosililación y oxidación ha mostrado valores relevantes de conversión y selectividad. Asimismo, el MOF puede actuar como cátodo para baterías Li-S aportando notables resultados energéticos, evidenciando la capacidad del MOF para paliar uno de los problemas de estos sistemas.

### Referencias

1. Z. Liang, C. Qu, W. Guo, R. Zou, Q. Xu, *Advanced Materials* 30(37), (2018) 1702891.
2. Y. Hou, H. Mao, L. Xu, *Nano Research* 10(1), (2017) 344-353.
3. J. Amaro-Gahete, R. Klee, D. Esquivel, J.R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, *Ultrasonics sonochemistry* 50 (2019) 59-66.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.019

## Incorporación de Fe post-sintéticamente en materiales mesoporosos del tipo MCM-41.

M. Dolores Márquez-Medina, Ángel García Coletto, Alina Mariana Balu, Antonio Ángel Romero Reyes, Rafael Luque\*

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

\*Autor principal: q62alsor@uco.es

### 1. Introducción

La funcionalización de catalizadores activos soportados sobre materiales porosos para su aplicación en catálisis se presenta hoy en día un gran desafío, especialmente la síntesis de nanomateriales con elevada actividad, estables y con contenidos bajos de las especies incorporadas<sup>1-2</sup>. En el presente trabajo se ha llevado a cabo la síntesis, caracterización y estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de hierro soportadas sobre materiales mesoporosos del tipo MCM-41. Los nanomateriales se han obtenido mediante la molienda mecanoquímica e impregnación hasta humedad incipiente en un único paso, probando posteriormente su funcionalidad en distintas reacciones químicas.

### 2. Experimental

En el presente trabajo se han sintetizados diferentes nanomateriales incorporando nanopartículas de Fe en soportes del tipo Al-MCM-41 y Si-MCM-41. Por un lado, se han sintetizados los materiales empleando un método simple de impregnación química para lo cual se ha utilizado cloruro férrico (hasta 1% en peso teórico, muestras nombradas como Al-MCM-41-Fe-I y Si-MCM-41-Fe-I respectivamente) disuelto en una mezcla de agua/etanol (5mL) bajo agitación durante dos horas. Por otro lado, se sintetizaron en condiciones mecanoquímicas, en un molino de bolas planetario (modelo RETSCH PM-100, 500 rpm durante 10 minutos), utilizando 2 g de soporte y como fuente de hierro cloruro férrico (Al-MCM-41-Fe-M y Si-MCM-41-Fe-M) todos ellos con contenido en peso de 1 % en Fe. Las muestras fueron calcinadas a 550 °C durante 4 h. Para finalizar, los materiales obtenidos se caracterizaron empleando las técnicas de XRD, XPS, SEM-EDX, ICP-MS, adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Por último, se estudió la actividad catalítica en la reacción de oxidación del isoeugenol a vainillina.

### 3. Resultados y discusión

Las técnicas estructurales y texturales de los diferentes nanomateriales han sido determinadas utilizando las técnicas de caracterización de difracción de rayos X (DRX), porosimetría de N<sub>2</sub>, microscopía electrónica de barrido (SEM), técnica cromatográfica de pulsos con Py y Dmpy como moléculas sonda, etc. Los difractogramas XRD junto con las isothermas de adsorción/desorción confirmaron la estructura mesoporosa típica para materiales MCM-41. No se pudo observar evidencia clara de la presencia de Fe en los materiales a partir de los XRD, debido a la baja cantidad de Fe, pero el análisis mediante la técnica SEM permitió su determinación superficial semicuantitativa.

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los materiales sintetizados en este trabajo.

Catalizadores	$S_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$D_p^b$ (nm)	$V_p^c$ ( $\text{mLg}^{-1}$ )	Acidez ( $\mu\text{molg}^{-1}$ )	
				PY	DMPY
Al-MCM-41-Fe-M	263	4,4	0,3	228	40
Si-MCM-41-Fe-M	216	2,9	0,3	140	52
Al-MCM-41-Fe-I	580	4,0	0,7	116	64
Si-MCM-41-Fe-I	672	3,9	0,8	30	24

Para concluir, se ha procedido al estudio de los nanomateriales como catalizadores en la reacción de oxidación del isoeugenol a vainillina, empleando tiempos cortos de reacción (3 minutos) y sin exceso de temperatura (90 °C). Los materiales han mostrado resultados prometedores en condiciones de reacción con contenidos bajos en Fe, 26-32 % molar de conversión. Además, se ha llevado a cabo un estudio de la vida útil de los materiales empleados como catalizadores, los cuales mantienen la actividad catalítica tras cinco reusos.

**Tabla 1.** Reacción de oxidación del isoeugenol a vainillina a 90 °C durante 3 minutos (2 ml ACN, 0.3 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.2 ml Isoeugenol and p25 mg catalyst).

Catalizador			
	Conversión	Selectividad	
		Sv	So
<b>Blanco</b>	14,3	7,2	92,8
<b>Si-MCM-41</b>	14,7	7,7	92,3
<b>Al-MCM-41</b>	15,3	7,9	92,1
<b>Al-MCM-41-Fe-M</b>	28,7	20,9	79,0
<b>Si-MCM-41-Fe-M</b>	31,9	22,8	77,1
<b>Si-MCM-41-Fe-I</b>	26,8	22,5	77,5
<b>Al-MCM-41-Fe-I</b>	27,6	23,8	76,2

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se han sintetizado nanomateriales con bajo contenido en Fe soportados sobre materiales del tipo Al-MCM-41 y Si-MCM-41. A pesar de los contenidos bajos de Fe en los materiales (>1% en peso), los catalizadores soportados de Fe-MCM-41 sintetizados mecánicamente proporcionan actividades catalíticas sin precedentes con irradiación microondas y a tiempos de reacción cortos. La presente metodología permitirá el desarrollo de futuros materiales catalíticamente activos funcionalizados post-sintéticamente, con contenidos bajos de especies activas.

#### Referencias

1. N. Linares, A.M. Silvestre-Alberto, E. Serrano, J. Silvestre-Albero, J. García-Martínez, Chem. Soc. Rev. 40 (2014) 7681-7717.
2. M. Opanasenko, P. Stepnicka y J. Cejka, RSC Adv. 4 (2014) 65137-65162.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.020

## Metanación de CO<sub>2</sub> mediante catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita natural. Incorporación del Ni, actividad catalítica y mecanismo de reacción.

C. Cerdá-Moreno<sup>1</sup>, C. Rautenberg<sup>2</sup>, U. Bentrup<sup>2</sup>, J.F. Da Costa-Serra<sup>1</sup>, P. Concepción<sup>1</sup>, A. Chica<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España

<sup>2</sup> Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT), Germany

\*[achica@itq.upv.es](mailto:achica@itq.upv.es)

### 1. Introducción

La reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera es uno de los principales retos a los que se enfrenta la sociedad actualmente. Estas emisiones proceden del uso de combustibles fósiles principalmente y, a pesar de la preocupación internacional existente reflejada en acciones como el protocolo de Kioto o el acuerdo de París, la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera sigue aumentando. Una de las alternativas más interesantes para frenar esta tendencia es la utilización de CO<sub>2</sub> como materia prima para obtener productos de interés. En concreto, la transformación de CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> permite obtener una fuente de energía de fácil transporte y almacenaje a través de la red ya disponible. La reacción implicada en esta transformación es una reacción exotérmica y favorecida termodinámicamente conocida como reacción de Sabatier:



Esta reacción requiere el empleo de catalizadores para alcanzar valores de conversión y selectividad aceptables. Entre ellos, destaca el uso de Ni soportado sobre diferentes materiales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> o zeolitas<sup>1-2</sup>. Según el tipo de catalizador empleado, se han descrito dos tipos de mecanismos de reacción: asociativo o disociativo, según el hidrógeno esté involucrado o no en la rotura de enlace C-O<sup>3</sup>. En el presente trabajo, se ha utilizado como soporte sepiolita natural y se ha estudiado la influencia del método de incorporación del Ni sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica, así como sobre el mecanismo de reacción involucrado.

### 2. Experimental

Se han preparado catalizadores sobre sepiolita natural (PANGEL S9) suministrada por TOLSA con un porcentaje en peso de Ni de 5 %, utilizando dos métodos de incorporación del Ni: impregnación (5Ni/Sep (I)) y precipitación (5Ni/Sep (P)). Tras la incorporación del Ni, los materiales se han calcinado a 450 °C y se han activado *in situ* antes de reacción en flujo de H<sub>2</sub>.

Los catalizadores preparados se han caracterizado por DRX, ICP-OES, adsorción de N<sub>2</sub>, TPR, quimisorción de H<sub>2</sub>, XPS, FTIR, adsorción de CO y TEM. Su actividad catalítica ha sido evaluada en un reactor de lecho fijo a una velocidad espacial de 9000 mL/(g<sub>cat</sub>·h), relación H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4, presión atmosférica y temperaturas entre 250 y 450 °C. En cuanto a los estudios sobre el mecanismo de reacción, han sido realizados a diferentes temperaturas, entre 250 y 350 °C, mediante *operando* DRIFTS utilizando una celda comercial (Harrick) conectada a un espectrómetro de masas.

### 3. Resultados y discusión

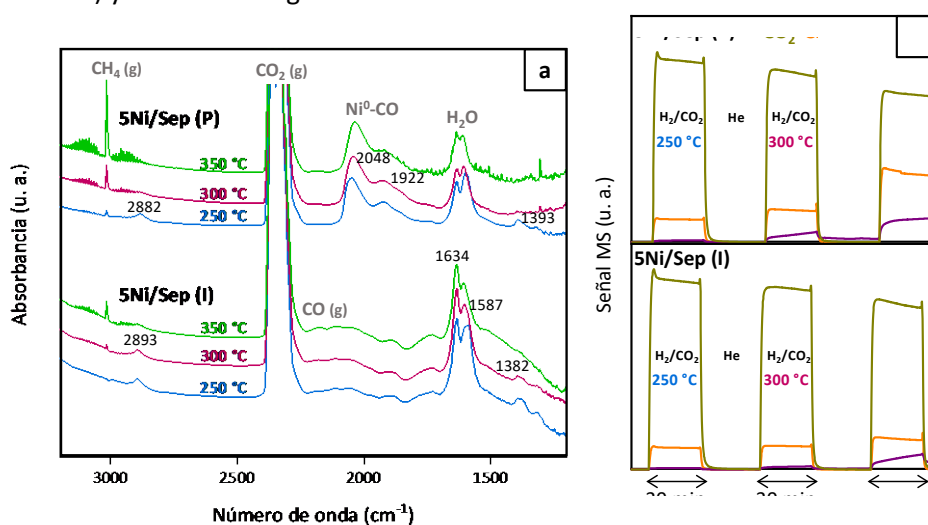
Los resultados catalíticos muestran que, dependiendo del método de incorporación del Ni empleado, los catalizadores soportados sobre sepiolita natural presentan notables diferencias en cuanto a actividad catalítica (Tabla 1). Utilizando el catalizador 5Ni-Sep (P) se obtienen valores más elevados tanto de conversión de CO<sub>2</sub> como de selectividad hacia CH<sub>4</sub>. Estos buenos resultados podrían estar relacionados con la mayor

reducibilidad que presenta este catalizador y su elevada superficie metálica accesible (Tabla 1). Además, la adsorción de CO indica que la presencia y naturaleza de los centros  $\text{Ni}^{2+}$  accesibles en ambos catalizadores es diferente, lo que podría afectar a la reducibilidad de estas especies y, por tanto, a la actividad catalítica observada.

**Tabla 1.**  $S_{\text{BET}}$ , superficie metálica de Ni y actividad catalítica a 300 °C, presión atmosférica,  $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{N}_2$  (18:72:10) y 9000 mL/(g<sub>cat</sub>·h).

Muestra	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	Superficie metálica (m <sup>2</sup> /g)	Actividad catalítica 300 °C	
			Conversión $\text{CO}_2$ (%)	Selectividad $\text{CH}_4$ (%)
5Ni/Sep (I)	291	1,2	15	88
5Ni-Sep (P)	141	4,8	44	98

Las diferencias en cuanto a actividad catalítica de los catalizadores 5Ni/Sep (I) y 5Ni-Sep (P) se confirman también con los experimentos de DRIFTS llevados a cabo en condiciones similares a los ensayos catalíticos. Los resultados evidencian una mayor formación de  $\text{CH}_4$  con el catalizador 5Ni-Sep (P) (Figura 1). Además, se observa la presencia de bandas asociadas a CO adsorbido sobre  $\text{Ni}^0$  (2048/1922  $\text{cm}^{-1}$ ), indicando la prevalencia de un mecanismo de metanación de tipo disociativo. De este modo, una vez formadas las especies  $\text{Ni}^0\text{-CO}$ , estas serían hidrogenadas dando lugar a  $\text{CH}_4$ . Estas especies  $\text{Ni}^0\text{-CO}$  son prácticamente indetectables cuando se utiliza el catalizador 5Ni/Sep (I), apareciendo en su lugar especies formiato (2893/1587/1382  $\text{cm}^{-1}$ ) y CO en forma gas.



**Figura 1.** (a) Espectros medidos tras 30 minutos de exposición a la mezcla  $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{He}$  (18:72:10) a diferentes temperaturas (250, 300 y 350 °C), (b) perfiles de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$  registrados por el espectrómetro de masas a la salida de la celda.

#### 4. Conclusiones

El método empleado para la incorporación del Ni a la sepiolita natural tiene una influencia notable sobre las propiedades fisicoquímicas del material resultante y, por consiguiente, sobre su actividad catalítica en la metanación de  $\text{CO}_2$ . El método de precipitación permite obtener catalizadores con elevada actividad que parecen seguir un mecanismo de metanación disociativo, siendo las especies  $\text{Ni}^0\text{-CO}$  las especies intermedias predominantes.

#### Referencias

1. M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, Green Chem. 17 (5) (2015) 2647-2663.
2. S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Fuel 166 (2016) 276-296.
3. B. Miao, S.S.K. Ma, X. Wang, H. Su, S.H. Chan, Catal. Sci. Technol. 6 (12) (2016) 4048-4058.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.021

## Oxidación de NO con catalizadores de MnO<sub>2</sub> soportados sobre silicato de magnesio hidratado

**A. Serrano-Lotina<sup>1\*</sup>, P. Pavón-Cadierno<sup>1</sup>, P. Ávila<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Espectroscopía y Catálisis Industrial, ICP-CSIC, Madrid, España

\**asl@icp.csic.es*

### 1. Introducción

La oxidación de NO es una reacción importante como paso previo a procesos de remediación ambiental tales como: almacenamiento-reducción de NO<sub>x</sub> (NSR), trampa de regeneración continua (CRT) o en la reducción catalítica de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> (Fast-SCR) [1, 2]. El proceso SCR se considera una de las tecnologías más eficientes en la reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub> [3]. En presencia de NO<sub>2</sub> la velocidad de reacción puede llegar a ser hasta 10 veces mayor que la de la reacción de SCR estándar ( $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ). Es lo que se denomina "Fast-SCR" ( $4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) [4]. Por tanto, la obtención de catalizadores que oxiden parcialmente NO en NO<sub>2</sub> es de gran interés. Los catalizadores más activos a la reacción de oxidación de NO son los basados en metales nobles, fundamentalmente Pt [5] pero presentan el inconveniente de su escasez y elevado coste. Otros catalizadores que han mostrado buena actividad han sido los de óxidos de manganeso soportados sobre TiO<sub>2</sub> [6]. En este trabajo se estudiaron catalizadores de MnO<sub>2</sub> soportados sobre un silicato de magnesio hidratado, el cual posee unas propiedades muy interesantes: es abundante, barato y con buenas propiedades reológicas, lo que permite conformar catalizadores con buena resistencia mecánica y térmica proporcionando además alta área superficial [7].

### 2. Experimental

Se sintetizaron tres catalizadores de contenido en Mn: 5, 7'5 y 10%p soportados sobre el silicato de magnesio hidratado (sepiolita), denominados 5S, 7'5S y 10S. También se prepararon dos catalizadores del 5%p Mn soportados sobre TiO<sub>2</sub> (5T) y sobre una mezcla TiO<sub>2</sub>/sepiolita 70/30 (5TS). Los catalizadores se prepararon mediante impregnación a equilibrio de la sal de manganeso sobre el soporte previamente conformado.

Los catalizadores se caracterizaron mediante análisis químico (ICP-OES Analytic Jena PlasmaQuant PQ 9000), difracción de rayos X (XPRT-PRO –PANanalytical-), isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> (Micromeritics TriStar 3000) e H<sub>2</sub>-TPR (ASAP 2010 de Micromeritics).

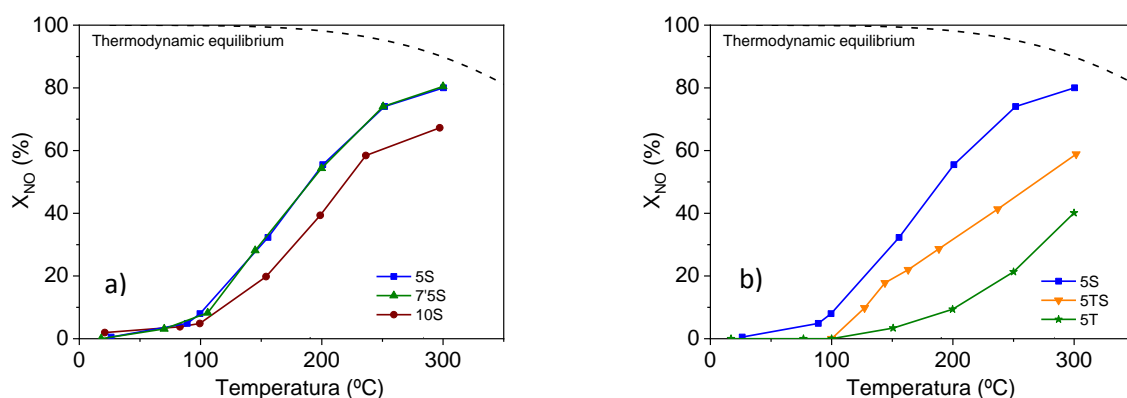
Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en planta piloto sobre catalizadores conformados dispuestos en un reactor de lecho fijo, que opera en estado estacionario [8]. La composición del gas de entrada fue 1000 ppm NO, 10% O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> como balance. La velocidad espacial fue de 18.500 h<sup>-1</sup> y la velocidad lineal 0,5 m·s<sup>-1</sup>. Para alimentar H<sub>2</sub>O (5%) se empleó una unidad CEM.

### 3. Resultados y discusión

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores soportados sobre sepiolita mostraron los picos de difracción característicos de la sepiolita anhidra y otras impurezas presentes tales como calcita, illita o atapulgita junto con la presencia de la fase tetragonal de MnO<sub>2</sub>. En el catalizador 5T únicamente se detectó la fase TiO<sub>2</sub>-anatasa, lo que parece indicar una mayor dispersión del óxido de manganeso. En el catalizador 5TS se observaron las fases TiO<sub>2</sub>-anatasa y MnO<sub>2</sub> tetragonal. El tamaño de poro en los catalizadores soportados sobre sepiolita fue similar: 30 nm, mientras que el área BET fue de 123 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> en el catalizador 5S y 115 en los catalizadores 7'5S y 10S. En el catalizador 5TS el área BET 103 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y presentó una distribución de poros bimodal a 10 y 20 nm. En el catalizador 5T el área BET fue de 125 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y se observó

una distribución de poro bimodal con poros a 6 y 20 nm. En todos los catalizadores el volumen de poro fue  $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Los perfiles de reducción de los catalizadores soportados sobre sepiolita mostraron dos picos de reducción principales a 270 y 350 °C. El catalizador 5T mostró dos picos a 315 y 480°, mientras que en el catalizador 5TS se observaron 3 picos de reducción: 300, 340 y 470°.

La conversión de NO en la reacción de oxidación de NO en los catalizadores 5S y 7'5S fue homóloga, mientras que en el catalizador 10S fue inferior (Fig. 1a). Comparando entre catalizadores impregnados sobre diferentes soportes se observó una conversión de NO muy superior en el catalizador 5S respecto al 5T y 5TS (Fig. 1b), siendo mejor la actividad en el catalizador 5TS (soporte  $\text{TiO}_2$ /sepiolita 70/30) con respecto al 5T. Dichos resultados muestran que la sepiolita promueve la oxidación de NO. En la reacción "Fast-SCR" se necesitan alimentaciones de  $\text{NO}_2/\text{NO}$  de aproximadamente 1 por lo que con el catalizador 5S se podrían obtener dichas condiciones a temperaturas de 175 °C.



**Figura 1. a)** Conversión de NO vs. temperatura de reacción para los catalizadores 5S, 7'5S y 10S. **b)** Conversión de NO vs. temperatura de reacción para los catalizadores 5S, 5TS y 5T

El catalizador 5S se ensayó también en presencia de un 5% de agua pero la conversión de NO disminuyó drásticamente; mientras que en ausencia de agua la conversión de NO era del 80 % a 300 °C, en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  (5%), la conversión fue del 24%.

#### 4. Conclusiones

El empleo del silicato de magnesio hidratado como soporte ha permitido preparar catalizadores basados en  $\text{MnO}_2$  fácilmente conformables y con una capacidad de oxidación de NO superior a la del catalizador soportado sobre  $\text{TiO}_2$  a pesar de su aparente mayor dispersión metálica. La presencia de agua, sin embargo, provoca una disminución importante en la conversión de NO lo que hace que sea necesario trabajar en atmósferas secas.

#### Referencias

1. Z. Hong, Z. Wang, X. Li, : Catal. Sci. Technol. 7 (2017) 3440-3452
2. S. Guerrero, I. Guzmán, G. Aguila, B. Chornik, P. Araya, Appl. Catal. B 123-124 (2012) 282-295
3. C. Liu, J.-W. Shi, C. Gao, C. Niu, Appl. Catal. A 522 (2016) 54-69
4. P. Forzatti, L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, Catal. Today 117 (2006) 316-320
5. E. Xue, K. Seshan and J. R. H. Ross, Appl. Catal. B 11 (1996) 65-79
6. Z. Wu, N. Tang, L. Xiao, Y. Liu and H. Wang, J. Colloid Interface Sci. 352 (2010) 143-148
7. V.G. Milt, E.D. Banús, E.E. Miró, M. Yates, J.C. Martín, S.B. Rasmussen, P. Ávila, Chem. Eng. J. 157 (2010) 530-538
8. A. Serrano-Lotina, A.C. Bueno, C. Goberna-Selma, P. Ávila, M. A. Bañares, Catal. Today 297 (2017) 2-9

**Agradecimientos:** Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio (LTNOx, CTQ2014-57578-R y RIEN20 CTM2017-82335-R) y de la Comunidad de Madrid (ACES2030, S2018/EMT-4319).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.022

## Desarrollo de nuevos catalizadores secundarios para la eliminación de N<sub>2</sub>O a nivel industrial

Susana Pérez-Ferreras<sup>1\*</sup>, Consuelo Álvarez-Galván<sup>1</sup>, Sergio Haro<sup>1</sup>, Vanessa Cascos<sup>2</sup>, José Antonio Alonso<sup>2</sup>, Pedro Ávila<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC, Madrid, España

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-CSIC, Madrid, España

\*Autor principal: [spferreras@icp.csic.es](mailto:spferreras@icp.csic.es)

### 1. Introducción

El óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) es un reconocido gas de efecto invernadero y destructor de la capa de ozono estratosférico. Aunque cuantitativamente su valor de emisión es inferior al del CO<sub>2</sub>, su potencial destructor es 310 veces mayor y su tiempo de residencia en la atmósfera de 150 años<sup>1</sup>. Las emisiones de N<sub>2</sub>O provienen de dos fuentes, la natural como las emisiones terrestres, marinas, y atmosféricas que suponen unas 11 Mt N<sub>2</sub>O-N/año (megatonnes de N<sub>2</sub>O en unidades equivalentes de N<sub>2</sub> por año) y las antropogénicas, con una contribución de unos 8 Mt N<sub>2</sub>O-N/año, procedentes de agricultura (transformaciones biológicas de los fertilizantes), quema de biomasa y de combustibles fósiles, tratamiento de aguas, acuicultura y actividades industriales como la síntesis de ácido nítrico y adípico. Dentro de las emisiones antropogénicas, el sector de la agricultura es el que más contribuye, con un 66% del total<sup>2</sup>.

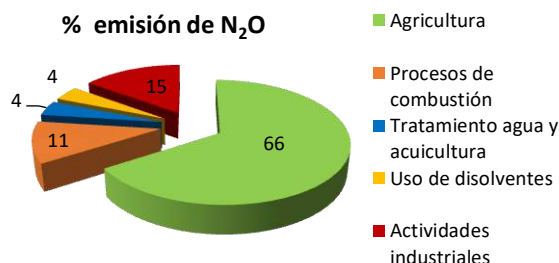


Figura 1. Distribución de las emisiones de N<sub>2</sub>O de origen antropogénico

Las próximas regulaciones de las emisiones de este gas han aumentado el interés en el proceso de descomposición del N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, promoviendo el desarrollo de catalizadores eficientes para el proceso secundario de la síntesis de HNO<sub>3</sub> a nivel industrial. Es necesario considerar las exigentes condiciones de reacción, tales como la elevada temperatura de reacción, proporción de agua y oxígeno, para realizar un diseño racional del catalizador. El empleo de zeolitas como catalizador, habitual en el proceso terciario, está limitado por su baja estabilidad hidrotermal y térmica. Recientemente los materiales óxidos tipo espinela<sup>3</sup> han despertado gran interés debido a sus excelentes propiedades catalíticas para esta reacción de eliminación de N<sub>2</sub>O<sup>4,5</sup>. Por otro lado, el uso un soporte con movilidad de oxígeno, tal como CeO<sub>2</sub>, y con cierta proporción de vacantes de oxígeno favorecería la reacción, promoviendo la adsorción de N<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> así como el transporte del oxígeno.

### 2. Experimental

Se han preparado nuevos materiales con distintas proporciones de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como fase activa, soportado sobre CeO<sub>2</sub> (dopado con distintos tipos de lantánidos, para formar vacantes de oxígeno), con el fin de optimizar ambas variables. Los catalizadores fueron sintetizados empleando el método de combustión en disolución (Solution Combustion Synthesis, SCS). Se sintetizaron diferentes catalizadores Co<sub>x</sub>(Ce<sub>0.9</sub> M<sub>0.1</sub>



$O_{1.95}M_{1-x}$ , donde  $M = Dy, La$  o  $Gd$ , y  $x = 0.05, 0.1, 0.2$  ó  $0.4$ , donde se variaba el lantánido y la proporción de fase activa para estudiar su efecto en la actividad catalítica (actividad, selectividad y estabilidad).

Previamente, se realizaron estudios de difusión externa e interna para determinar la velocidad lineal mínima y el tamaño de partícula máximo, que evitan fenómenos de difusión externa e interna, respectivamente<sup>7</sup>.

Los estudios catalíticos se realizaron con rampas de temperatura y zonas isoterma con el fin de impedir fenómenos de adsorción-desorción de  $N_2O$  en el catalizador que afecten a la medida de la conversión<sup>8</sup>. Se empleó un reactor de cuarzo en forma de U, una alimentación de 1000 ppm de  $N_2O$  diluido en Argón. Las condiciones específicas de reacción se indican en la tabla 1. El análisis de los productos de reacción se realizó por medio de un espectrómetro de masas Balzers Omnistar, situado en línea, a la salida del reactor, siguiendo las masas correspondientes a  $O_2, N_2, N_2O$  y  $NO$ , entre otras. Los catalizadores frescos y tras reacción se caracterizaron por difracción de rayos X, isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$ , porosimetría de Hg, espectroscopía de UV-Vis, Reducción a Temperatura Programada y Microscopía Electrónica de Barrido.

CONDICIONES DE OPERACIÓN	
GHSV ( $h^{-1}$ )	80000
WHSV ( $m^3 Kg^{-1} h^{-1}$ )	1200
Masa catalizador (g)	0.0085
Tamaño ( $\mu m$ )	180-250
$V_t$ (cm/s)	22.2
Temp reacción ( $^{\circ}C$ )	60-850

Tabla 1. Condiciones de operación

### 3. Resultados y discusión

Los resultados derivados de las distintas técnicas de caracterización confirman la formación de materiales con elevada macroporosidad (idóneo para reacciones con alta velocidad espacial), de alta pureza y cristalinidad. Además, se consigue una elevada dispersión de la fase activa, promoviendo la interfase fase activa-soporte, que parece tener un papel fundamental en el mecanismo de reacción.

El estudio de la influencia de la proporción de fase activa en la actividad catalítica revela que una mayor proporción de  $Co_3O_4$  disminuye ligeramente la temperatura  $T_{50}$ :  $T_{50} Co_{0.5}(Ce_{0.9} Gd_{0.1} O_{1.95})_{0.5} = 645^{\circ}C$  y  $T_{50} Co_{0.1}(Ce_{0.9} Gd_{0.1} O_{1.95})_{0.9} = 675^{\circ}C$ ; sin embargo la conversión total se observa a  $T_{100} = 860^{\circ}C$  en  $Co_{0.1}$ , pero para  $Co_{0.5}$  no se alcanza totalmente quedándose en 95% a partir de  $900^{\circ}C$ . Respecto de la influencia del tipo de lantánido el mejor comportamiento es del catalizador dopado con lantano  $T_{50} = 630^{\circ}C$ , seguido del de gadolinio  $T_{50} = 645-675^{\circ}C$  y disprosio  $T_{50} = 725^{\circ}C$ .

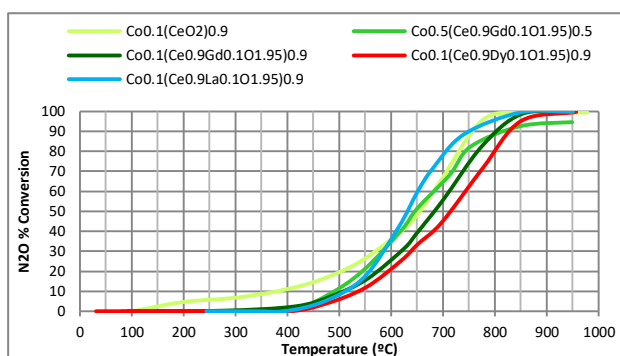


Figura 2. Actividad catalítica de los diferentes materiales.

### 4. Conclusiones

Se han preparado catalizadores basados en  $Co_3O_4/(Ce_{0.9} M_{0.1} O_{1.95})_{1-x}$ , donde  $M = Dy, La$  o  $Gd$ , por SCS con elevada macroporosidad, cristalinidad, pureza y dispersión. Los ensayos catalíticos en la descomposición de  $N_2O$  en condiciones próximas a las del proceso secundario industrial indican que el catalizador  $Co_{0.1}(Ce_{0.9} La_{0.1} O_{1.95})_{0.9}$  ofrece el mejor comportamiento catalítico, lo que se explica fundamentalmente en base a sus propiedades redox.

### Referencias

1. Climate Change (2001). Third Assessment Report of the IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). United Nations Environment Programme, World Meteorological Organization (WMO).
2. Drawing Down  $N_2O$  to Protect Climate and the Ozone Layer. A UNEP Synthesis Report. ISBN: 978-92-807-3358-7.
3. M. A. Zamudio, S. Bensaid, D. Fino, N. Russo, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 2622-2627.
4. J. P. Ramirez, J. Overeijnder, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 23 (1999) 59-72.
5. L. Xue, C. Zhang, H. He, Y. Teraoka, Appl. Catal. B 75 (2007) 167-174.
6. M.C. Alvarez-Galvan, H. Falcon, V. Cascos, L. Troncoso, S. Perez-Ferreras, J.M. Campos-Martin, J.A. Alonso, J.L.G. Fierro, Int. J Hydrogen Energy 35 (2018) 16834-16845.
7. Norma ASTM D-6646
8. A. Serrano-Lotina, A.C. Bueno, C. Goberna-Selma, P. Ávila, M.A. Bañares, Catal. Today 297 (2017) 2-9.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.023

## Eliminación Fenton-like de paracetamol en disolución acuosa mediante nanotubos de carbono impregnados con Fe-Cu

M. González-Avendaño<sup>1</sup>, N. Barrios-Bermúdez<sup>1,2</sup>, A. Cerpa-Naranjo<sup>3</sup> y M.L. Rojas-Cervantes<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED. Madrid 28040, Spain

<sup>2</sup> Departamento de Ciencias, Escuela de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Europea de Madrid, c/ Tajo s/n, Villaviciosa de Odón 28670 (Madrid), Spain.

<sup>3</sup> Departamento de Ingeniería Industrial y Aeroespacial, Escuela de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Europea de Madrid, Villaviciosa de Odón 28670 (Madrid), Spain)

\*Autor principal: mrojas@ccia.uned.es

### 1. Introducción

Los nanotubos de carbono (NTCs) son materiales ampliamente usados en diferentes campos, incluyendo el de la catálisis<sup>1</sup> debido a sus excelentes propiedades mecánicas, electrónicas y químicas<sup>2</sup>. Pueden ser usados como soportes de catalizadores mediante la incorporación de la fase activa. Los procesos heterogéneos Fenton-like, enmarcados en los procesos de oxidación avanzados, se basan en el poder oxidante de los radicales libres generados por descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de un catalizador sólido, generalmente de metales de transición que pueden presentar varios estados de oxidación<sup>3</sup>. Estos radicales libres son capaces de degradar compuestos orgánicos presentes en las aguas contaminadas, como fenoles, tintes o compuestos farmacéuticos.

En este trabajo se ha sintetizado una serie de nanotubos impregnados con sales de Fe<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> (ambos cationes activos en procesos Fenton-like), se han caracterizado y se han aplicado en la eliminación de paracetamol en disolución acuosa, mediante un proceso combinado de adsorción-reacción Fenton-like.

### 2. Experimental

Los nanotubos comerciales fueron previamente funcionalizados mediante un tratamiento de oxidación con ácido nítrico. Los nanotubos oxidados fueron impregnados por humedad incipiente con los correspondientes acetatos de Fe y/o Cu para obtener los catalizadores con un porcentaje final de metal en % en peso igual al 7%. Se prepararon cinco catalizadores, Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub>/NTC, con x=0, 25, 50, 75 y 100. Tras el proceso de secado, fueron pirolizados a 400 °C durante 30 min para descomponer los acetatos. Las muestras se caracterizaron por adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, DRX, FTIR-ATR, ATG, HRTEM.

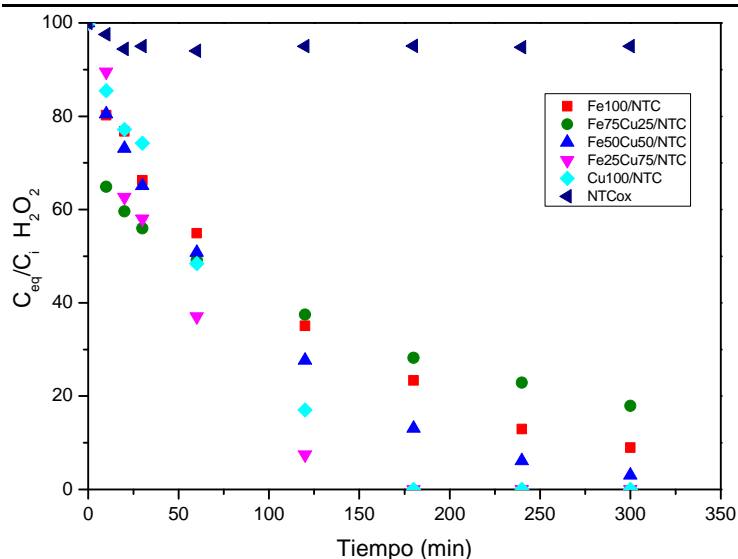
Se llevaron a cabo primeramente las reacciones de adsorción del paracetamol sobre los catalizadores, por agitación de 25 mL de una disolución de paracetamol de 50 mg/L (3.3 · 10<sup>-4</sup> M) con 10 mg de catalizador. Se extrajeron alícuotas de 0.5 mL a los tiempos seleccionados, y la concentración de paracetamol se determinó por absorción en un espectrofotómetro UV-vis a 243 nm. Las curvas de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se obtuvieron contactando 25 mL de agua con 10 mg de catalizador y la cantidad correspondiente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (13.8 · 10<sup>-3</sup> M). La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se determinó midiendo la absorbancia a 405 nm del complejo amarillo que se forma con sulfato de titanilo. Finalmente se realizó el proceso combinado adsorción-descomposición Fenton-like del paracetamol. 125 mL de una disolución de paracetamol de 50 mg/L se mantuvieron en agitación con 50 mg de catalizador. Tras los 30 min de equilibrado de la etapa de adsorción se añadió el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para comenzar la reacción Fenton-like. Las concentraciones de paracetamol y agua a determinados tiempos de reacción fueron medidas de la misma forma que se ha indicado antes para los procesos por separado.

### 3. Resultados y discusión

El área de las muestras disminuye respecto a la de los NTCox como consecuencia de la incorporación de las fases metálicas (Tabla 1), que se tratan de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu y Cu<sub>2</sub>O (figura 2).

**Tabla 1.** Propiedades texturales (adsorción de N<sub>2</sub>) y residuo metálico determinado por ATG en aire.

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>mes</sub> (nm)	Res. (%)
NTC	248.0	24.7	0.799	0.518	12.9	1.4
NTCO	329.7	24.2	1.136	0.956	13.8	≈ 0
Fe100/NTC	254.6	15.4	0.817	0.707	12.8	11.6
Fe75Cu25/NTC	237.8	4.8	0.775	0.674	13.0	8.0
Fe50Cu50/NTC	273.6	-	0.946	0.839	13.8	8.1
Fe25Cu75/NTC	323.5	0.4	1.073	0.923	13.3	13.1
Cu100/NTC	306.3	3.3	0.969	0.865	12.7	11.9



**Figura 1.** Curvas de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4. Conclusiones

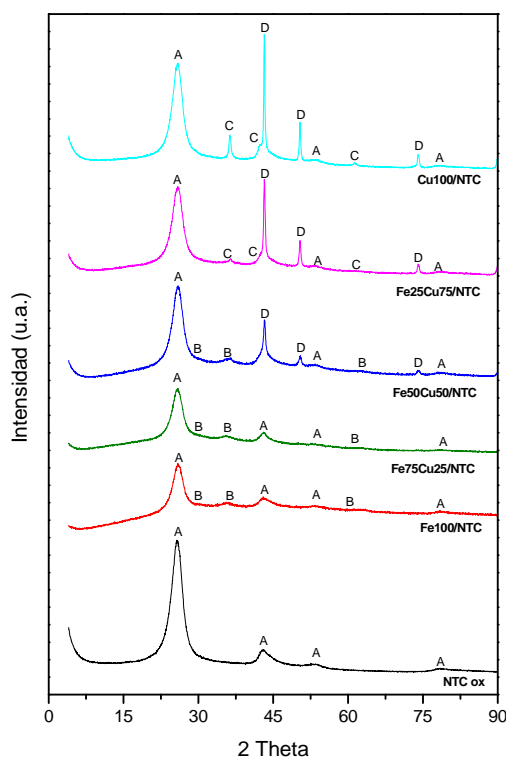
Se han sintetizado nanotubos de carbono impregnados con hierro y cobre en distinta proporción, que son activos en la reacción de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en contraste con los nanotubos oxidados, que presentan una actividad muy baja. Las muestras más activas son las que contienen una mayor cantidad de cobre (figura 1). Las muestras adsorben alrededor de un 10-20% de paracetamol, y el resto del paracetamol es eliminado por reacción Fenton-like entre el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y los pares redox Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> y Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (CTM2014-56668-R).

#### Referencias

1. a) P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Appl. Catal. A General 253 (2003) 337-358; b) P. Serp, E. Castillejos, ChemCatChem 2 (2010) 41-47.
2. a) M. O'Connell, Carbon Nanotubes: Properties and Applications, Taylor & Francis, Boca Raton 2006; b) P.J.F. Harris, Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications, Cambridge University Press, New York 2009.
3. a) M.R. Carrasco-Díaz, E. Castillejos-López, A. Cerpa-Naranjo, M.L. Rojas-Cervantes, Chem. Engineer. J. 304 (2016) 408-418; b) M.R. Carrasco-Díaz, E. Castillejos-López, A. Cerpa-Naranjo, M.L. Rojas-Cervantes, Microporous Mesoporous Mater. 237 (2017) 282-293.



**Figura 2.** Difractogramas de las muestras.  
A: grafito; B: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; C: Cu<sub>2</sub>O D: Cu.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.024

## Potencial aplicación de catalizadores basados en ceria para el control de las emisiones de NO<sub>x</sub> en el arranque en frío

J.C. Martínez Munuera<sup>1</sup>, J. Giménez Mañogil<sup>1</sup>, R. Matarrese<sup>2</sup>, L. Castoldi<sup>2</sup>, L. Lietti<sup>2</sup>, A. García García<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig (Alicante), España

<sup>2</sup>Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, Milano, Italia

\*Autor principal: a.garcia@ua.es

### 1. Introducción

En la actualidad, las emisiones de NO<sub>x</sub> en el arranque en frío procedentes de motores de combustión interna plantean un reto medioambiental importante de cara a la industria del automóvil con el fin de alcanzar los límites establecidos para las nuevas y futuras legislaciones. Los adsorbentes pasivos de NO<sub>x</sub> (PNAs en inglés) representan una solución potencial para la mitigación del NO<sub>x</sub> *slip* durante el arranque en frío<sup>1</sup>. Los metales nobles son comúnmente usados en las formulaciones catalíticas empleadas en los dispositivos comerciales<sup>2</sup>; sin embargo, los catalizadores basados en ceria son candidatos prometedores para ser empleados en este mismo propósito, debido a su capacidad de adsorción a baja temperatura de NO<sub>x</sub> y sus costes claramente inferiores<sup>2</sup>. Este trabajo está enfocado en la síntesis, caracterización y estudio de la actividad catalítica de sólidos que contienen ceria como posibles candidatos para la adsorción de NO<sub>x</sub> a baja temperatura. Para este fin, se han preparado materiales basados en ceria-zirconia que contienen cobre y/o bario al objeto de proporcionar una visión del papel de cada componente del catalizador y un mejor entendimiento de la química y los mecanismos de reacción que tienen lugar durante los procesos de almacenamiento de NO<sub>x</sub>.

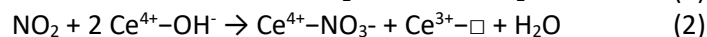
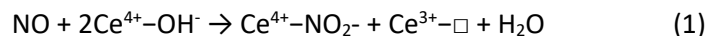
### 2. Experimental

Brevemente, Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (CZ) se preparó por co-precipitación de las correspondientes sales precursoras en medio alcalino. Luego, se incorporó el 2% en peso de cobre a través de la impregnación a humedad incipiente al soporte (CZ), dando lugar a Cu<sub>2</sub>/CZ. El bario fue también añadido *a posteriori* (empleando acetato de bario) por impregnación húmeda a CZ o Cu<sub>2</sub>/CZ (contenido de 10 o 20 mg de BaO/gramo de soporte). Los experimentos de adsorción de NO<sub>x</sub>, a distintas temperaturas entre 150-350°C, se realizaron en un microreactor de cuarzo conectado a un espectrómetro de masas, analizadores específicos UV-NO<sub>x</sub> y microcromatógrafo de gases<sup>3</sup>. El catalizador fue sometido a un tratamiento de pre-acondicionamiento en helio a 500°C y posteriormente enfriado a la temperatura deseada. La fase de almacenamiento consistió en una etapa de admisión de NO (1000 ppm) en He + O<sub>2</sub> (3% en volumen) durante una hora. Experimentos de DRIFTS *in situ* fueron llevados a cabo para las muestras seleccionadas, al objeto de proporcionar una visión complementaria de las transformaciones del catalizador durante el proceso de adsorción.

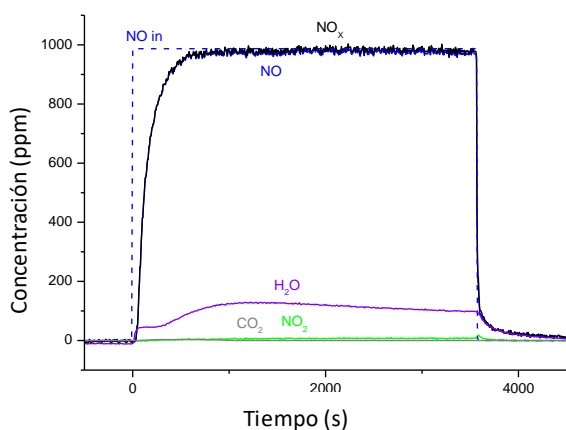
### 3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra una etapa de adsorción de NO<sub>x</sub> representativa efectuada sobre el catalizador Ba<sub>10</sub>/Cu<sub>2</sub>CZ a unos 150°C. Las concentraciones de NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> se muestran en función del tiempo, junto con la concentración de entrada de NO (línea punteada). La comparativa de los perfiles de NO<sub>x</sub> indica que el almacenamiento ocurre desde temperaturas tan bajas como 150°C. Pequeñas cantidades de NO<sub>2</sub> son también detectadas debido a la reacción de oxidación de NO. Durante la adsorción, se aprecia la formación

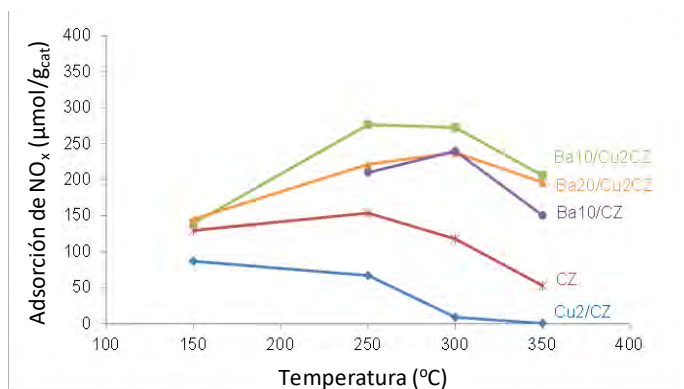
de H<sub>2</sub>O. Es razonable asociar dicha emisión a una (o ambas) de las siguientes rutas de reacción, (donde “□” se refiere a una vacante de oxígeno):



De hecho, los espectros DRIFTS *in situ* (no mostrados) proporcionan evidencias de la existencia de estas rutas (consumo de hidroxilos, formación de agua y generación de nitritos/nitratos). La Figura 2 muestra las cantidades de NO<sub>x</sub> adsorbidas en los catalizadores investigados en función de la temperatura de adsorción. Las cantidades de NO<sub>x</sub> adsorbidas dependen significativamente de la temperatura y de la composición del catalizador; en general, la presencia de bario en la formulación del catalizador incrementa la capacidad de almacenamiento. Los mejores comportamientos se lograron con aquellos sólidos que contienen tanto Ba como Cu. Además, con una carga de Ba superior al 10%, no se observa un incremento en el almacenamiento, probablemente porque la capacidad oxidante del catalizador disminuye. Cabe señalar que, en ausencia de Ba, la capacidad de almacenamiento es muy baja.



**Figura 1.** Concentraciones de salida de NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y H<sub>2</sub>O, y perfil de entrada del NO en la etapa de adsorción de NO<sub>x</sub> de Ba10/Cu2CZ a 150°C.



**Figura 2.** Cantidades de NO<sub>x</sub> adsorbidas en función de la temperatura de almacenamiento.

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores basados en ceria pueden almacenar cantidades significativas de NO<sub>x</sub> incluso a temperaturas tan bajas como 150°C. La muestra Ba10/Cu2CZ presenta la mayor capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> independientemente de la temperatura examinada. El agua es el principal producto de la etapa de adsorción, a baja temperatura, evidenciando la participación de grupos hidroxilos en la generación de especies NO<sub>x</sub> adsorbidas para todas las temperaturas investigadas. Apenas hay emisión de NO<sub>2</sub> a 150°C, pero se incrementa a mayores temperaturas. Se deberán llevar a cabo investigaciones adicionales para profundizar en el conocimiento de las rutas de reacción adicionales y en la estabilidad de las especies de NO<sub>x</sub> adsorbidas.

#### Referencias

1. M. Moliner, A. Corma, *React. Chem. Eng.* 4 (2019) 223-234.
2. S. Jones, Y. Ji, A. Bueno-López, Y. Song, M. Crocker, *Emiss. Control Sci. Tech.* 3 (2017) 59-72.
3. L. Castoldi, L. Righini, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, *J. Catal.* 328 (2015) 270-279.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.025

## **Análisis de la emisión de productos de reacción durante la etapa de reducción de NO<sub>x</sub> sobre catalizadores basados en ceria-zirconia**

**J.C. Martínez Munuera<sup>1</sup>, J. Giménez Mañogil<sup>1</sup>, R. Matarrese<sup>2</sup>, L. Castoldi<sup>2</sup>, L. Lietti<sup>2</sup>, A. García García<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Departamento Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig (Alicante), España

<sup>2</sup>Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, Milano, Italia

\*Autor principal: a.garcia@ua.es

### **1. Introducción**

Aunque es muy probable que los catalizadores LNTs (trampas de almacenamiento de NO<sub>x</sub>), por sí solos, no cumplan los exigentes requisitos en cuanto a limitaciones de emisiones de NO<sub>x</sub> en vehículos diésel ligeros, pueden emplearse en combinación con sistemas SCR para conseguir disminuir las emisiones de NO<sub>x</sub> del escape. En este sentido, su eficiencia catalítica a baja temperatura puede complementar la estrategia SCR y si generan NH<sub>3</sub> durante la fase rica en combustible, pueden reemplazar o suplementar la cantidad de urea que debe suministrarse<sup>1</sup>. Siendo la ceria uno de los principales componentes presentes en los catalizadores LNTs, los avances en el entendimiento del proceso de reducción de NO<sub>x</sub> durante la etapa *rich* sería de gran interés desde un punto de vista fundamental y práctico debido a sus implicaciones en el diseño racional de catalizadores eficientes. En este trabajo, varias formulaciones de catalizadores basados en ceria-zirconia (incluyendo Cu y/o Ba en la formulación del catalizador) han sido investigadas en la reducción de NO<sub>x</sub> almacenado en una etapa previa de adsorción. Concretamente se ha investigado la estabilidad de especies adsorbidas y la distribución de productos de reacción a diferentes temperaturas; además, la caracterización superficial mediante DRIFTS *in situ* ha suministrado información complementaria sobre la naturaleza de los sitios activos y las etapas involucradas en los procesos de reducción.

### **2. Experimental**

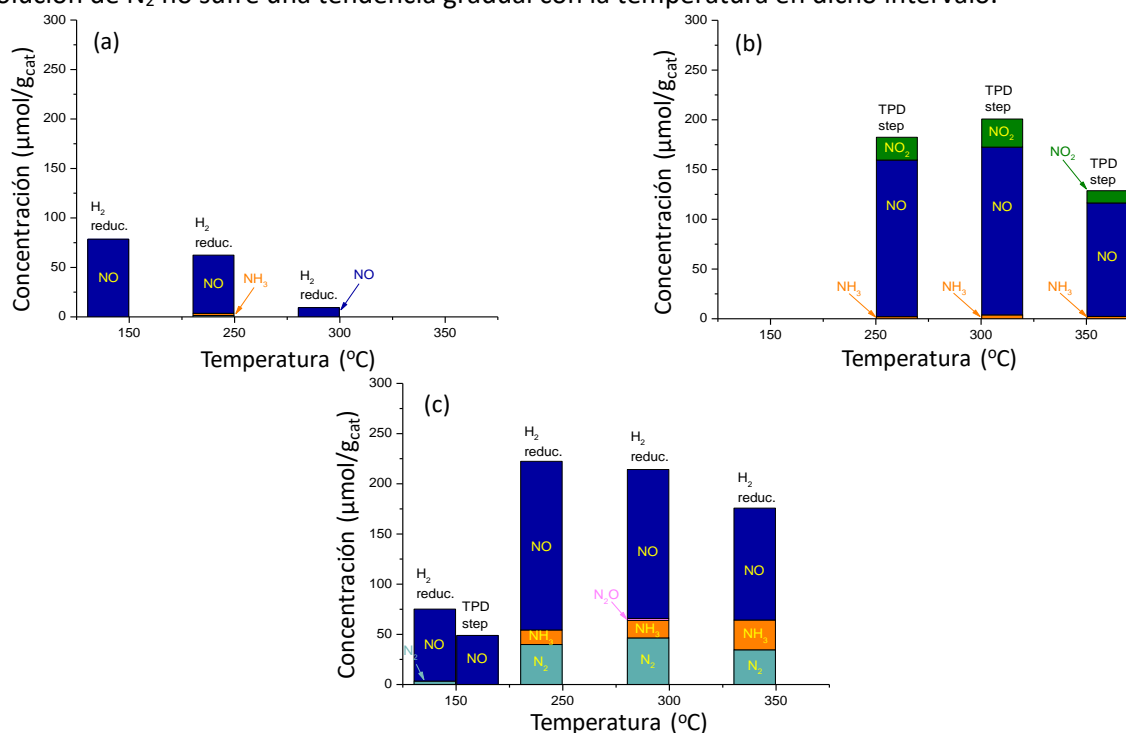
Un 2% de cobre fue incorporado mediante impregnación a humedad incipiente al soporte Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (CZ), catalizador denominado Cu2/CZ. El bario fue añadido *a posteriori* (empleando acetato de bario) por impregnación húmeda, seguida de una calcinación a 500°C (1h). Todos los experimentos catalíticos se realizaron en un micro-reactor de cuarzo conectado a un espectrómetro de masas, analizadores específicos UV-NO<sub>x</sub> y micro-cromatógrafo de gases. Los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de acondicionamiento en helio a 500°C y posteriormente enfriados a la temperatura deseada (en un rango entre 150-350°C). La fase de almacenamiento consistió en una etapa de admisión de NO (1000 ppm) en He/3% O<sub>2</sub> durante una hora, mientras que la etapa de reducción consistió en alimentar con un flujo de H<sub>2</sub> (2000 ppm) en helio (1h) y posterior DTP en Helio hasta 500°C. También se efectuó el seguimiento de las modificaciones superficiales del catalizador mediante DRIFTS *in situ* bajo las condiciones previamente descritas.

### **3. Resultados y discusión**

Como se muestra en la Figura 1, se han cuantificado todos los productos nitrogenados en los experimentos realizados (etapas de reducción en H<sub>2</sub> y desorción final a temperatura programada) para las muestras estudiadas y a diferentes temperaturas. Hay que recalcar que el balance de nitrógeno (NO<sub>x</sub> almacenado por especies de nitrógeno liberadas en ambas etapas) es muy concordante en todos los experimentos realizados.

En el caso de Cu<sub>2</sub>/CZ (véase Figura 1.a), únicamente se observa la liberación de pequeñas cantidades de NO en la fase de alimentación de H<sub>2</sub> (a excepción de trazas de NH<sub>3</sub> a 300°C); estas pequeñas cantidades de NO liberadas parece ser debidas a la total descomposición/reducción de nitritos/nitratos almacenados en la muestra, como consecuencia de la baja capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> de la muestra. Por el contrario, para la muestra Ba<sub>10</sub>/CZ (véase Figura 1.b), no se observa la emisión de productos de reducción o descomposición, indicando que hay una gran estabilidad de los nitritos/nitratos generados en presencia de bario. Posteriormente, durante la desorción a temperatura programada se produce la descomposición de los mismos a NO y NO<sub>2</sub> (junto con pequeñas trazas de NH<sub>3</sub>).

La Figura 1.c refleja que la presencia de Cu y Ba en las formulaciones catalíticas basadas en ceria es un requisito para la generación de productos nitrogenados de reducción durante la etapa *rich* en el intervalo de 250-350°C. La emisión secuencial de productos (NO; N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>) y el análisis DRIFTS complementario sugieren que en primer lugar ocurre una etapa de descomposición de las especies adsorbidas generando NO, y posteriormente, cuando el catalizador adquiere un cierto grado de reducción el NO puede interactuar con las vacantes de oxígeno generadas y generar N<sub>2</sub>. El NH<sub>3</sub> puede originarse *via* reacción de H<sub>2</sub> con los nitritos/nitratos remanentes. Respecto a la distribución de productos, la evolución de NH<sub>3</sub> se incrementa progresivamente con la temperatura, y la emisión de NO decrece cuando la temperatura es mayor; en cambio la evolución de N<sub>2</sub> no sufre una tendencia gradual con la temperatura en dicho intervalo.



**Figura 1.** Cuantificación de productos de reacción durante las etapas de reducción en H<sub>2</sub> y posterior desorción a temperatura programada para las muestras del presente estudio a distintas temperaturas: a) Cu<sub>2</sub>/CZ, b) Ba<sub>10</sub>/CZ, y c) Ba<sub>10</sub>/Cu<sub>2</sub>CZ.

#### 4. Conclusiones

El análisis de la emisión de productos de reducción de NO<sub>x</sub> durante las etapas estudiadas proporciona evidencias muy claras sobre la estabilidad de las especies adsorbidas y las rutas implicadas en la formación de productos de reducción, que son muy dependientes tanto de la temperatura como de la formulación del catalizador. La presencia conjunta de cobre y bario es requisito para la generación de N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> durante la etapa de reducción.

#### Referencias

1. T. Johnson, A. Joshi, SAE Technical Paper (2018) 2018-01-0329.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.026

## Understanding the promoter effect of Cu and Cs over highly effective $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C catalysts for the reverse water-gas shift reaction

Qi Zhang<sup>a</sup>, Laura Pastor-Pérez<sup>a,b\*</sup>, Wei Jin<sup>a</sup>, Sai Gu<sup>a</sup>, Tomas R. Reina<sup>a</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical and Process Engineering, University of Surrey, Guildford, GU2 7XH, United Kingdom

<sup>2</sup> Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica - Instituto Universitario de Materiales de Alicante Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080 Alicante, Spain.

\*Corresponding author: l.pastorperez@surrey.ac.uk

### 1. Introduction

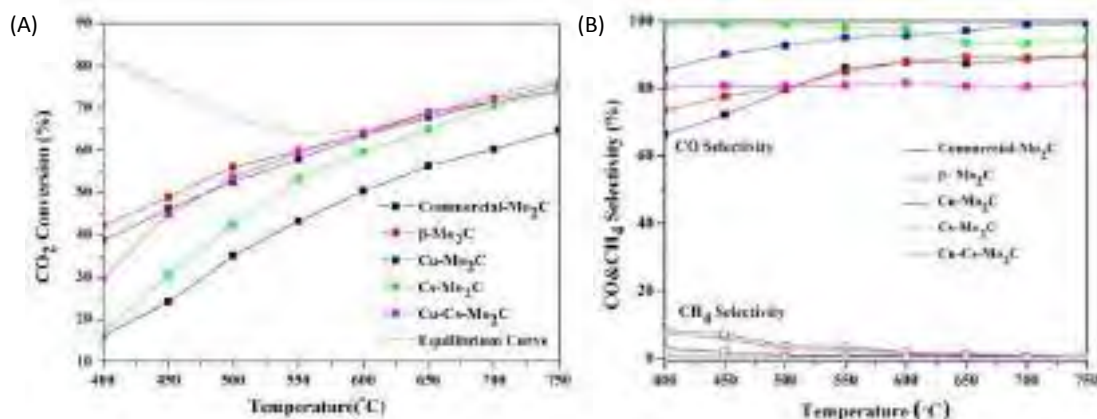
Mo<sub>2</sub>C is an effective catalyst for chemical CO<sub>2</sub> upgrading via reverse water-gas shift (RWGS). In this work, we demonstrate that the activity and selectivity of this system can be boosted by the addition of promoters such as Cu and Cs. The addition of Cu incorporates extra active sites such as Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>0</sup> which are essential for the reaction. Cs is an underexplored dopant whose marked electropositive character generates electronic perturbations on the catalyst's surface leading to enhanced catalytic performance. Overall, this work showcases a strategy to design highly efficient catalysts based on promoted  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C for CO<sub>2</sub> recycling via RWGS.

### 2. Experimental

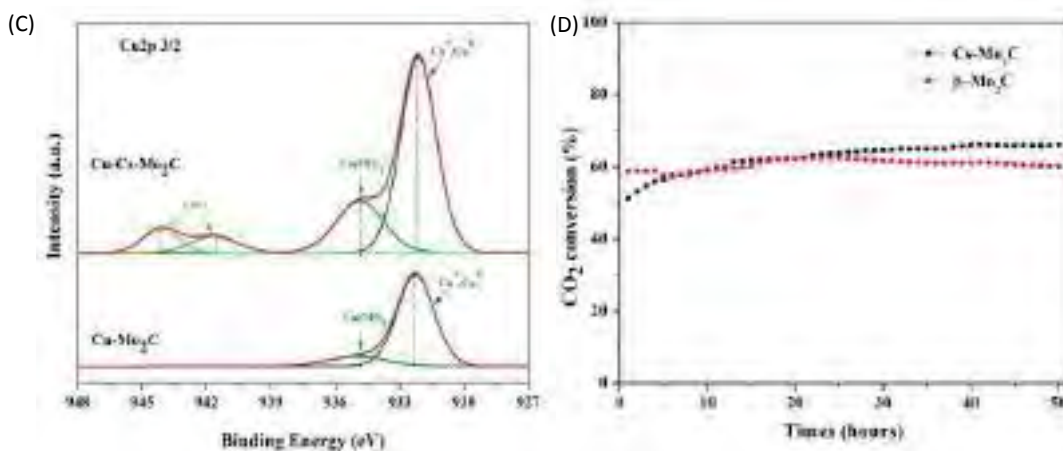
The  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C catalyst was prepared by a TPC procedure. Ammonium paramolybdate ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) was calcined to 500 °C to obtain MoO<sub>3</sub>. This oxide precursor was sieved to retain particles with sizes between 200-400  $\mu$ m. The powder was heated from room temperature (RT) to 700 °C and maintained 2h under an atmosphere of 20% CH<sub>4</sub> and 80% H<sub>2</sub>. The oxide precursor of the Cs-Mo<sub>2</sub>C, Cu-Mo<sub>2</sub>C or Cu-Cs-Mo<sub>2</sub>C catalyst was synthesized using a co-precipitation method. After that, the same TPC procedure addressed above was used to prepare Cs-Mo<sub>2</sub>C, Cu-Mo<sub>2</sub>C or Cu-Cs-Mo<sub>2</sub>C [1].

The RWGS reactions were performed in a vertical continuous fixed bed reactor. The reactor was a 7mm inner diameter quartz tube in which 0.25g of catalyst (200-400nm) was loaded on the quartz wool in the middle of the reactor. The sample was heated in the N<sub>2</sub> condition from room temperature to 400°C. Then, the catalyst was exposed to the feed gas mixture of H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>= 4:1 at a constant weight hourly space velocity (WHSV) of 12000 ml g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. An ABB AO2020 Advanced Optima Process Gas Analyser was used for the on-line analysis of reactants and products.

### 3. Results and discussion







**Figure 1.** A) CO<sub>2</sub> conversion B) CO and CH<sub>4</sub> selectivity for the β-Mo<sub>2</sub>C, Cu-Mo<sub>2</sub>C, Cs-Mo<sub>2</sub>C, Cu-Cs-Mo<sub>2</sub>C and commercial Mo<sub>2</sub>C.

Figure 1A and B depict the CO<sub>2</sub> conversion and CO/CH<sub>4</sub> selectivity for the RWGS reaction over the studied catalysts. It can be seen that all the homemade Mo<sub>2</sub>C catalysts display considerably higher activities than the commercial one. Among synthesised catalysts, Cu-containing materials and β-Mo<sub>2</sub>C catalyst show very similar conversion levels. However, in terms of the selectivity, Cu-Mo<sub>2</sub>C has higher selectivity to CO than that of β-Mo<sub>2</sub>C and Cu-Cs-Mo<sub>2</sub>C. The Cu-Mo<sub>2</sub>C, present Cu<sup>2+</sup> species in the XPS spectra which population increased notably on the surface of Cu-Cs-Mo<sub>2</sub>C (Figure 1 C). Considering that the RWGS reaction is more favoured on metallic copper than on oxidized copper [2] the marked presence of Cu<sup>2+</sup> species on the multicomponent Cu-Cs-Mo<sub>2</sub>C catalysts explains its poorer CO selectivity when compared to Cu-Mo<sub>2</sub>C. The conversion of the RWGS reaction over Cs-Mo<sub>2</sub>C is lower than the other three homemade materials, likely due to the largest block by caesium of the Mo active sites. However, in terms of CO selectivity, the Cs-Mo<sub>2</sub>C is the best catalysts in the low-temperature range reaching 100% CO selectivity in the temperature window 400-500 °C. As a good electron donor, Cs transferred electrons to Mo in the catalyst and stabilised Mo reduced phase. Since it has been demonstrated that CO<sub>2</sub> adsorption can be enhanced and CO<sub>2</sub> dissociation barrier can be reduced through transferring electrons to Mo<sub>2</sub>C [3], the excellent selectivity of the Cs-Mo<sub>2</sub>C could be attributed to the electronic effects of Cs on Mo<sub>2</sub>C. Stability test revealed the Cs-Mo<sub>2</sub>C shows a better catalytic activity after the 5 hours (Figure 1 D). The conversion of RWGS reaction over Cs-Mo<sub>2</sub>C increased from 54.8% to 60% after 12 hrs test and came up to 66% after 50 hours test.

#### 4. Conclusions

This work reflects the addition of promoters such as Cs and Cu have a remarkable positive impact on the catalytic performance – enhanced activity/selectivity. The surface chemistry of the promoted catalysts seems to play a major role to account for the beneficial effect of the promoters. The presence of Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>0</sup> species in the Cu-Mo<sub>2</sub>C favours the RWGS reaction. As for the Cs promoted material, the electropositive character of Cs facilitates the electronic transfer from Cs to Mo and leads to an electronically rich surface which favours the selectivity towards CO. Indeed, the Cs-promoted catalyst reaches 100% CO selectivity in the low-temperature range which makes this catalyst a promising system for the integration of RWGS and syngas gas upgrading unit which typically runs at lower temperatures than the shift reactor. Also, the catalysts developed in this work do not require any kind of pre-treatment prior to the reaction resulting advantageous for the potential implementation of these catalysts in a real CO<sub>2</sub> conversion unit.

#### References

1. Q. Zhang, L. Pastor-Pérez, W. Jin, S. Gu, T. R. Reina. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244(October 2018), 889–898.
2. W. Wu, Z. Wu, C. Liang, P. Ying, Z. Feng, C. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 5603–5608.
3. M.D. Porosoff, J.W. Baldwin, X. Peng, G. Mpourmpakis, H.D. Willauer, *ChemSusChem*. 10 (2017) 2408–2415.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.027

## Eliminación de bromato de aguas con catalizadores basados en arcillas pilareadas

Carmen B. Molina\*, Virginia Muelas-Ramos, Carolina Belver, Juan J. Rodríguez

*Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, España*

\**carmenbelen.molina@uam.es*

### 1. Introducción

La contaminación del agua por bromatos se produce en los procesos de ozonización, método de potabilización del agua en el que se aprovecha el elevado poder oxidante del ozono para desinfectar, reducir el olor, el color y el carbono orgánico total del agua. Durante la desinfección mediante ozonización los bromuros, presentes frecuentemente en las aguas, dan lugar a bromatos, compuestos cancerígenos para los seres humanos por lo que la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia Estadounidense de Protección del Medio Ambiente (USEPA) han regulado estrictamente el nivel de bromatos en el agua potable en 0,01 mg/L. Entre los diferentes procesos que se han empleado para su eliminación se encuentran tratamientos con carbón activo, membranas y la reducción química y catalítica. Dentro de este último método se han empleado diferentes catalizadores como metales nobles soportados en zeolitas, carbones o alúmina [1-3]. En este trabajo se han empleado catalizadores bimetálicos Pd-Pt (Pd por la elevada estabilidad de los catalizadores a la que da lugar, Pt por la alta actividad catalítica en procesos de reducción de bromato), soportados en arcillas pilareadas para la reducción de bromato, materiales empleados anteriormente con éxito en la reducción de catalítica de otros compuestos [4]. Se ha estudiado el efecto de la cantidad de cada metal y del pH del medio en modo discontinuo, así como la estabilidad del catalizador en continuo.

### 2. Experimental

Los catalizadores se obtuvieron a partir de una bentonita comercial (Fisher Company), tras su posterior pilareamiento con Al e impregnación húmeda con disoluciones de Pd y Pt. Los experimentos de reducción catalítica de bromato en discontinuo se realizaron bajo condiciones ambientales en un reactor encamisado de vidrio con agitación magnética conectado a un baño termostatizado. La concentración inicial de catalizador fue de 1 g/L y la de la disolución acuosa de bromato fue de 100 mg/L. El agente reductor fue H<sub>2</sub> alimentado al reactor con un caudal de 50 mLN/min. La estabilidad del catalizador seleccionado se estudió en un reactor de lecho fijo de vidrio Pyrex de 30 cm de longitud y 9 mm de diámetro interno con un caudal de H<sub>2</sub> de 1 mLN/min. El área superficial se analizó con un equipo de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Micromeritics Tristar 3000). La cantidad de Pt y Pd de los catalizadores se cuantificaron mediante la técnica TXRF con un espectrofotómetro TXRF EXTRA-II (Rich & Seifert, Alemania) tras digestión de las muestras a 100 °C.

### 3. Resultados y discusión

Tal y como se refleja en la Tabla 1, los catalizadores en los que se incorporaron Pd y/o Pt presentaron valores de área superficial inferiores al de la arcilla pilareada inicial, Al-PILC, pero superiores al de la bentonita inicial. Los mejores resultados en la eliminación de bromato se obtuvieron con el catalizador con un 0,5 % en peso de ambos metales introducidos, Pt y Pd (Pt 0,5-Pd 0,5), tanto a pH 2 como 5 (Fig. 1a). Respecto al efecto del pH, los experimentos llevados a cabo a pH 2 dieron lugar a la eliminación de bromato en un menor tiempo de reacción, 30 min en el caso del catalizador Pt 0,5-Pd 0,5 (Fig. 1b). La estabilidad de los catalizadores preparados quedó demostrada en un experimento en continuo, llevado a cabo durante 200 h a pH 5, obteniendo los mejores resultados con el catalizador Pt 0,5-Pd 0,5 (Fig. 2a). Se estudió el efecto del pH también en modo continuo empleando este último catalizador, obteniendo una mayor eliminación de bromato nuevamente al trabajar con el menor valor de pH (Fig. 2b). Este material dio lugar a una conversión de bromato constante durante el experimento en continuo realizado durante 300 h.

Tabla 1. Área superficial y carga metálica de los catalizadores preparados.

	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Área microporo (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro total (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)	Pt (wt %)	Pd (wt %)
Bentonita	35	11	0,052	0,005	-	-
Al-PILC	212	175	0,165	0,062	-	-
Pt-1	178	112	0,143	0,056	1,02	-
Pt-0,75/Pd-0,25	171	109	0,135	0,051	0,72	0,21
Pt-0,5/Pd-0,5	169	105	0,131	0,050	0,48	0,46
Pt-0,25/ Pd-0,75	168	103	0,130	0,047	0,23	0,71
Pd-1	162	105	0,128	0,048	-	0,98

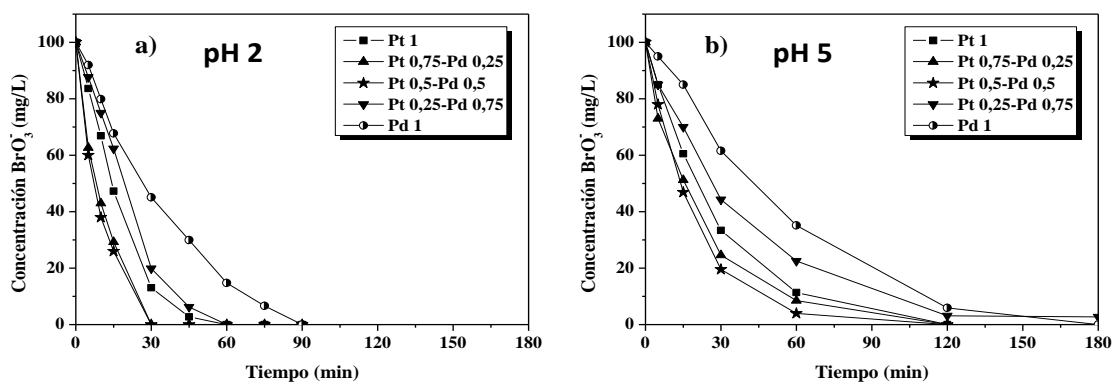


Figura 1. Efecto del pH (a) 2, b) 5) y de la cantidad de Pd y Pt en experimentos en discontinuo de reducción catalítica de bromatos (25 °C; 1 atm; concentraciones iniciales: BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 100 mg/L, catalizador: 1 g/L; 50 NmL/min H<sub>2</sub>).

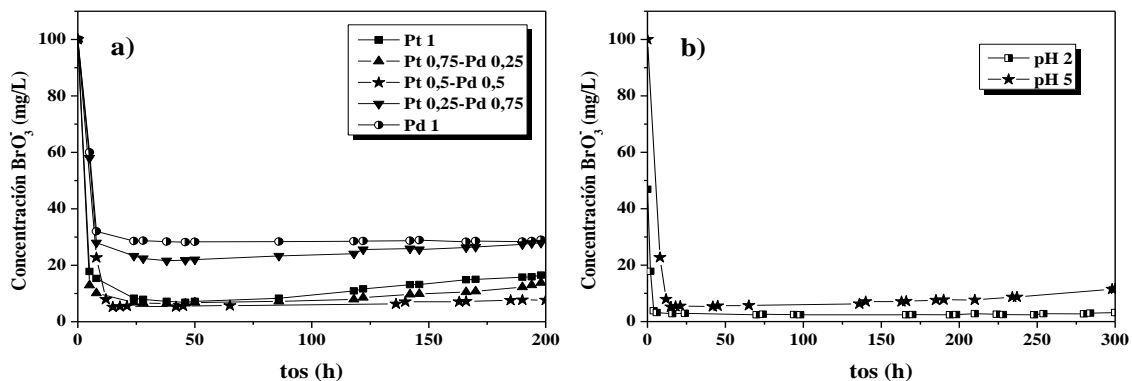


Figura 2. Experimentos en continuo de reducción catalítica de bromatos. a) Efecto de la cantidad de Pd y Pt en el catalizador a pH 5; b) efecto del pH con Pt 0,5-Pd 0,5 (25 °C; 1 atm; 1 NmL/min H<sub>2</sub>; [BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub>: 100 mg/L; tiempo espacial: 5,1 kg·h/mol).

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores con 0,5 % en peso de Pt y Pd y trabajando a pH 2 dieron lugar a los mejores resultados en la eliminación de bromato, logrando su conversión total en tan solo 30 min al trabajar en modo discontinuo. El catalizador seleccionado fue estable durante las 300 h de duración del experimento en continuo.

#### Referencias

1. Z. Zhang, J. Cheng, Y. Luo, W. Shi, W. Wang, B. Zhang, R. Zhang, X. Bao, Y. Guo, F. Cui, Catal. Commun. 105 (2018) 11.
2. J. Restivo, O.S.G.P. Soares, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, Chem. Eng. J. 263 (2015) 119.
3. H. Chen, Z. Xu, H. Wan, J. Zheng, D. Yin, S. Zheng, Appl. Catal. B: Environm. 96 (2010) 307.
4. A.H. Pizarro, C.B. Molina, J.J. Rodriguez, F. Epron, J. Environm. Chem. Eng. 3 (2015) 2777.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.028

## Estudio de la desactivación y regeneración de catalizadores de paladio soportado sobre carbón activo para hidrodecloración de diclorometano en fase gas

Sichen Liu\*, Maria Martin-Martinez, Ariadna Álvarez-Montero, Juan J. Rodriguez, Luisa M. Gómez-Sainero

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

\*simon\_liu1990@hotmail.com

### 1. Introducción

La hidrodecloración catalítica (HDC) tiene un gran potencial para el tratamiento de efluentes residuales contaminados por diclorometano (DCM), compuesto que presenta una alta toxicidad y efectos nocivos para el medio ambiente [1]. En este proceso tecnológico se disocia el DCM, rompiéndose los enlaces C-Cl sobre los centros activos de un catalizador heterogéneo, formando radicales  $\cdot\text{CH}_3$  y  $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , y produciéndose finalmente metano y cloruro de hidrógeno debido a la presencia de hidrógeno [2]. En función del catalizador empleado, se puede modificar la selectividad, formándose más o menos productos clorados y no clorados además del metano. Los catalizadores de Pd/C son buenos candidatos para la reacción de HDC. Sin embargo, los catalizadores Pd/C estudiados en la literatura muestran una rápida desactivación, aspecto limitante para la aplicación de la tecnología [1-5]. El objetivo de este estudio fue preparar catalizadores con partículas de Pd en escala nanométrica, para ser usados en la HDC de DCM y evaluar la posibilidad de regenerar el catalizador agotado por tratamiento con aire.

### 2. Experimental

Se preparó un catalizador de Pd/C (1 % p/p), utilizando carbón activo *Erkimia* como soporte y una disolución de cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ , *Sigma-Aldrich*) como precursor, mediante impregnación a humedad incipiente, seguido de activación en flujo de  $\text{H}_2$  a 250 °C. El catalizador se caracterizó antes y después de la reacción para evaluar las causas de su desactivación, mediante adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (método BET), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), desorción de  $\text{N}_2$  a temperatura programada (TPD- $\text{N}_2$ ) y análisis termogravimétrico (TG). La actividad catalítica en la HDC de DCM se evaluó en un reactor tubular de lecho fijo trabajando a presión atmosférica, usando una temperatura de reacción de 250 °C, una concentración inicial de DCM de 1000 ppm y una relación molar  $\text{H}_2/\text{DCM}$  de 100. Se ensayaron dos tiempos espaciales ( $\tau$ ), 1,40 kg h mol<sup>-1</sup> y 1,73 kg h mol<sup>-1</sup>. El segundo se empleó para hacer ensayos a diferentes tiempos de reacción (5-120 h), mientras que la desactivación-regeneración se estudió a 1,40 kg h mol<sup>-1</sup>. El tratamiento de regeneración se llevó a cabo tratando el catalizador desactivado con un flujo constante de aire (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) a 250 °C durante 12 h. El análisis de los productos de reacción obtenidos se realizó en continuo usando un cromatógrafo de gases (*Varian*) acoplado en serie al equipo de reacción.

### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1a, se muestran los difractogramas del catalizador Pd/C reducido y usado durante diferentes tiempos de reacción. La ausencia de picos asociados al Pd metálico ( $\text{Pd}^0$ ) en el difractograma del catalizador reducido, apunta a que las partículas de paladio eran muy pequeñas y estaban bien dispersas en el catalizador. Por otra parte, la ausencia de esta señal en los catalizadores parcialmente desactivados, permite descartar la sinterización de las partículas metálicas como principal causa de la desactivación. Después de 120 h de reacción, se detectó un pequeño pico relacionado con la presencia de  $\text{PdCl}_2$  en el difractograma,

que puede ser debido a la acumulación de una mayor cantidad de radicales  $\cdot\text{Cl}$  adsorbidos disociativamente sobre la superficie de los centros activos, si bien tampoco parece ser la causa principal de desactivación del catalizador. Los análisis de XPS mostraron que esta podría estar relacionada con la formación de carburos de paladio ( $\text{PdC}_x$ ) a partir de las especies orgánicas quimisorbidas [5].

En la Figura 1b, se representa la evolución de la conversión de DCM, así como la de las selectividades hacia el producto principal (metano) y los subproductos más importantes: etano, propano y monoclorometano (MCM). Se observó una disminución de conversión del 50% tras 190 h de reacción. El catalizador regenerado se ensayó nuevamente en la HDC de DCM, usando las mismas condiciones de operación para comprobar la eficacia del tratamiento de regeneración (Figura 1b). Tras el tratamiento, se recuperó la conversión de DCM casi completamente. Por lo tanto, se puede considerar que el tratamiento con aire es un método efectivo de regeneración para este catalizador, al oxidar los carburos asociados al paladio.

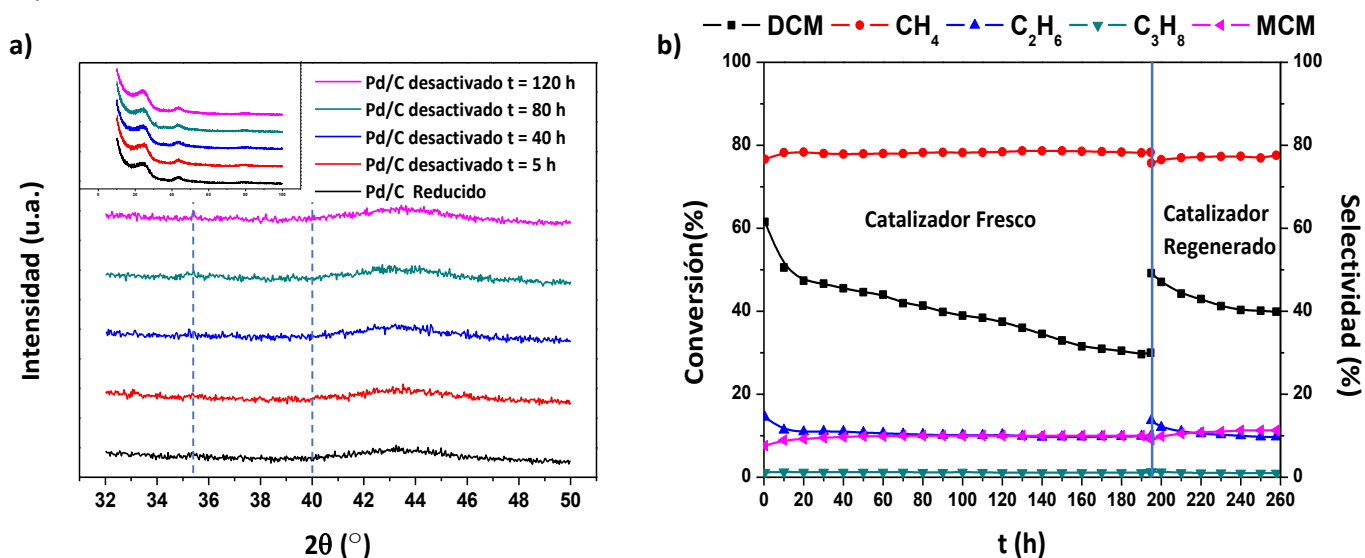


Figura 1 a) Difractogramas del catalizador parcialmente desactivado, recuperado a diferentes tiempos de reacción; b) Evolución de la conversión de DCM y la selectividad hacia los distintos productos de reacción durante el ensayo de desactivación-regeneración.

#### 4. Conclusiones

La causa principal de la desactivación del catalizador Pd/C en la reacción de HDC de DCM se debe a la formación de carburos de paladio ( $\text{PdC}_x$ ). La regeneración con aire es un método efectivo para la regeneración del catalizador, al oxidar los carburos formados durante la reacción.

#### Agradecimientos:

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) la financiación a través del proyecto CTM2017-85498-R. M. Martín-Martínez agradece a la Comunidad de Madrid su ayuda postdoctoral 2017-T2/AMB-5668 (Programa de Atracción de Talento Investigador).

#### Referencias

1. F.J. Urbano, J.M. Marinas. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001; 173: 329-345.
2. Z. M. de Pedro, J. A. Casas, L. M. Gómez-Sainero, J. J. Rodríguez. *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (2010) 79-85.
3. C.A. González, M. Bartoszek, A. Martín, C. Montes de Correa. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009; 48:2826-2835.
4. C.H. Bartholomew. *Applied Catalysis A: General* 2001; 212: 17-60.
5. M. Martín-Martínez, A. Álvarez-Montero, L.M. Gómez-Sainero, R.T. Baker, J. Palomar, S. Omar, S. Eser, J.J. Rodríguez. *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 532-543.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.029

## Catalizadores bifuncionales $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ para la eliminación de compuestos organoclorados

R. López-Fonseca, J. González-Prior, J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas\*

Grupo de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Apartado de Correos 644, E-48080, Bilbao, España.

\**beatriz.derivas@ehu.eus*

### 1. Introducción

La depuración de las emisiones de compuestos clorados por oxidación constituye el reto más exigente con respecto a la gestión de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos orgánicos volátiles. Independientemente de su estructura química la presencia de átomos de cloro incrementa la estabilidad química y añade un problema adicional constituido por el post-tratamiento de los inevitables subproductos  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$ . Estudios previos establecen que un catalizador multifuncional que combine adecuadamente una función ácida que promueve la adsorción del compuesto clorado a destruir, y un óxido metálico con una elevada movilidad de especies de oxígeno puede constituir una formulación adecuada para esta aplicación [1,2]. En este trabajo se ha centrado el interés en sistemas  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  soportados sobre la zeolita HZSM-5 en la oxidación de cloruro de vinilo (CV) y 1,2-dicloroetano (DCE), seleccionados como compuestos modelo.

### 2. Experimental

Se han preparado una serie de catalizadores de óxido de cobalto y ceria soportados sobre la zeolita HZSM-5 mediante precipitación hidrotérmica a  $\text{pH}=9$  ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) en autoclave a  $140^\circ\text{C}$  durante 24 h. De este modo se han sintetizado tanto muestras monometálicas con un contenido del 10% en peso (10Co/HZ y 10Ce/HZ) como muestras bimetálicas un 5% en peso de cada metal. Éstas últimas han sido preparadas por precipitación tanto conjunta como en serie (5Co-5Ce/HZ y 5Co/5Ce/HZ, respectivamente). Las muestras resultantes, tras un secado a  $110^\circ\text{C}$  durante 12 h, han sido calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 h.

La reacción de oxidación se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo entre  $100$  y  $500^\circ\text{C}$ , con  $\text{GHSV} = 15.000 \text{ h}^{-1}$  (1.000 ppm de CV o DCE en aire,  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Los gases de salida han sido analizados mediante cromatografía gaseosa, excepto el  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{HCl}$ , medidos mediante volumetría y potenciometría, respectivamente. Las muestras han sido caracterizadas mediante fisiorción de  $\text{N}_2$ , XRD,  $\text{NH}_3$ -TPD y  $\text{H}_2$ -TPR.

### 3. Resultados y discusión

La deposición de los óxidos metálicos ocasiona una pérdida de superficie específica en torno a 10-20% con respecto al soporte zeolítico (Tabla 1). Este efecto negativo, relativamente limitado, sugiere que los óxidos están localizados en la superficie externa del soporte. Estructuralmente se detectan mediante XRD las dos fases con un tamaño de cristal de 22-28 nm para el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y 12-16 nm para el  $\text{CeO}_2$ . Los catalizadores metálicos presentan una acidez superficial menor, caída que es más apreciable para los catalizadores monometálicos (14-17%) frente a las muestras que contienen  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (7-8%). Esta pérdida de centros ácidos es consistente con la pérdida de superficie de cada muestra a la vista del mantenimiento de la densidad ácida ( $1,5$ - $1,6 \mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$ ). Por otra parte, los catalizadores 10Co/HZ y 5Co-5Ce/HZ presentan una mayor proporción de centros ácidos fuertes. El análisis  $\text{H}_2$ -TPR constituye una herramienta valiosa para caracterizar la abundancia y movilidad de especies de oxígeno presentes en la muestra, factor clave, que junto a la presencia de centros ácidos, condiciona el comportamiento catalítico en la oxidación de compuestos clorados. La muestra 10Co/HZ presenta el perfil típico asociado con la reducción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con dos señales a  $300$  y  $360^\circ\text{C}$  ligado al proceso secuencial  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}$ , no observándose la existencia de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$

inactivo. La muestra 10Ce/HZ presenta un consumo específico muy inferior ( $0,1 \text{ mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$  hasta  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y que ocurre en una fracción importante a temperaturas  $>700 \text{ }^\circ\text{C}$ . En lo que se refiere a las muestras mixtas de Co y Ce, se observa un comportamiento notablemente diferente. Así, para el catalizador 5Co-5Ce/HZ la deposición conjunta no altera significativamente el perfil de reducción con respecto a la muestra 10Co/HZ, aunque el consumo es esperadamente inferior ( $0,8 \text{ mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$ ). En cambio, la deposición secuencial de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre  $\text{CeO}_2$  tiene unos efectos severos sobre su reducibilidad a baja temperatura ( $0,1 \text{ mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$ ).

**Tabla 1.** Propiedades físico-químicas de los catalizadores de óxido de cobalto y ceria soportados sobre la zeolita HZSM-5.

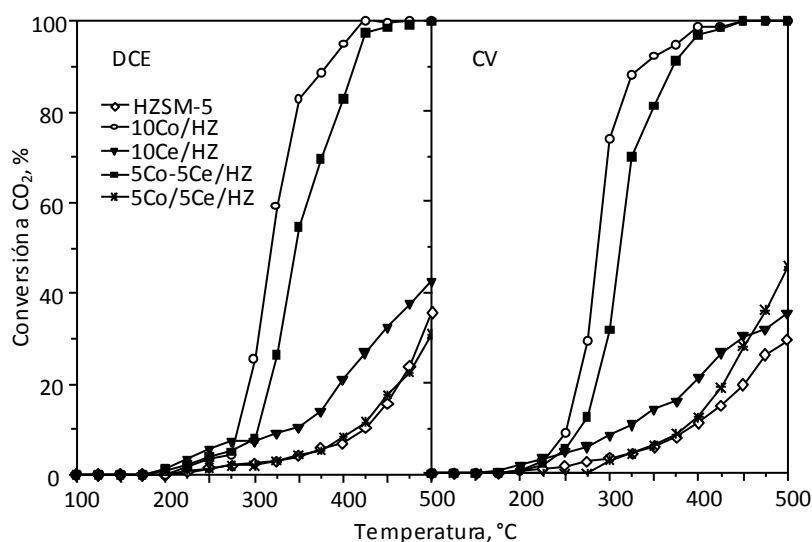
Catalizador	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{\text{XRD}}$ , $\text{Co}_3\text{O}_4$ , nm	$d_{\text{XRD}}$ , $\text{CeO}_2$ , nm	Acidez total, $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$	Densidad ácida, $\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^2$	Centros ácidos fuertes, %	Señales de reducción T, $^\circ\text{C}$	Consumo $\text{H}_2$ hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{mmol H}_2 \text{ g}^{-1}$
H-ZSM5	415	-	-	624	1,5	45,0	----	----
10Co/HZ	335	22	-	519	1,5	59,1	300/358	1,96
10Ce/HZ	357	-	12	535	1,5	46,2	440	0,11
5Co-5Ce/HZ	377	23	14	575	1,5	56,8	285/370	0,82
5Co/5Ce/HZ	352	28	16	579	1,6	42,2	280	0,10

Como se puede apreciar en la Figura 1 tanto en la oxidación de DCE como de CV únicamente dos catalizadores (10Co/HZ y 5Co-5Ce/HZ) logran una oxidación completa a  $\text{CO}_2$  en el rango de temperaturas analizado. El resto de catalizadores apenas alcanza un 40% de conversión. El DCE muestra un carácter ligeramente más refractario que el CV. Así, en el caso del CV sería necesario alcanzar  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  con ambos catalizadores frente a  $425\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$  los necesarios para el caso del DCE. Por consiguiente, la idoneidad de los catalizadores 10Co/HZ y 5Co-5Ce/HZ se atribuye a la elevada área superficial unida a una mayor

proporción de centros ácidos de carácter fuerte que facilitan la adsorción del compuesto clorado, junto con una mayor proporción de especies reducibles a baja temperatura, que, a su vez promueven la oxidación de las especies orgánicas adsorbidas. En relación con posibles intermedios que se pueden producir durante la reacción, destacar que en el caso del DCE, el subproducto principal es el CV (aprox.  $650 \text{ ppm}$   $250\text{-}275 \text{ }^\circ\text{C}$ ), además de CO que desaparece completamente entre  $300\text{-}325 \text{ }^\circ\text{C}$ , y diversas cantidades de subproductos clorados en cantidades inferiores a  $200 \text{ ppm}$ , tales como cis y trans-1,2-dicloroetano, tricloroetileno y tetracloruro de carbono. En cuanto a la oxidación de CV destacan los mismos subproductos clorados pero en concentraciones significativamente inferiores ( $<100 \text{ ppm}$ ). Por otra parte, mencionar que además de HCl a altas temperaturas se detectan cantidades variables de cloro molecular. Éstas concentraciones son notablemente mayores en la muestra que presenta un 10% de cobalto, debido a la conocida actividad del óxido de cobalto para catalizar la reacción Deacon ( $\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).

## Referencias

1. B. de Rivas, C. Sampedro, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Appl. Catal. A 417-418 (2012) 93-101.
2. J. González-Prior, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, Appl. Catal. B 199 (2016) 384-393.



**Figura 1.** Evolución de la conversión de DCE y CV a  $\text{CO}_2$  con la temperatura.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.030

## Catalizadores de Cu y Co soportados sobre óxidos de Ce-Y-Zr para la combustión de carbonilla en presencia de NO<sub>x</sub>.

M.P. Yeste<sup>1,\*</sup>, M.A. Cauqui<sup>1</sup>, J. Giménez-Mañogil<sup>2</sup>, J.C. Martínez-Munuera<sup>2</sup>, M.A. Muñoz<sup>1</sup>, A. García-García<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica e Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT). Universidad de Cádiz. Puerto Real. Cádiz.

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, San Vicent del Raspeig, Alicante

\*Autor principal: [pili.yeste@uca.es](mailto:pili.yeste@uca.es)

### 1. Introducción

La búsqueda de formulaciones eficientes sigue siendo hoy en día uno de los principales retos de la investigación en catálisis. Los esfuerzos para alcanzar dicho reto se centran en buena medida en el diseño de materiales capaces de ofrecer comportamientos destacados en términos de actividad, selectividad y estabilidad, representando al mismo tiempo el menor coste posible. La sustitución de fases activas basadas en metales nobles por otras de mayor disponibilidad y menor precio, como los metales de transición, y el desarrollo de óxidos con funcionalidades superficiales variadas para ser usados como soportes, son dos de las estrategias de investigación que nos permiten incidir en este objetivo. En la presente comunicación se presentan resultados derivados del estudio de catalizadores constituidos por óxidos de Cu y Co soportados sobre ZrO<sub>2</sub> estabilizado con Y y modificado superficialmente con nanoestructuras de óxidos de Ce-Y-Zr de tipo pirocloro. Se persigue como objetivo evaluar la influencia de las excelentes propiedades redox de estos sistemas sobre el comportamiento catalítico de las fases de Cu y Co en los procesos de oxidación de NO a NO<sub>2</sub> y en la combustión de carbonilla en presencia/ausencia de NO<sub>2</sub>. Para ello se realiza un análisis comparativo entre dicho comportamiento y el ofrecido por un catalizador basado en Pt.

### 2. Experimental

A partir de un óxido comercial YSZ suministrado por Tecnan-Nanomat S.L. (15% molar en Y,  $S_{\text{BET}} = 89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) se preparó por impregnación un sistema CeO<sub>2</sub>/YSZ con un contenido en CeO<sub>2</sub> del 13% molar. Tras la impregnación la muestra fue calcinada a 500°C 1 h ( $S_{\text{BET}} = 73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Esta muestra fue activada mediante ciclos redox consistentes en reducción severa (950°C, en atmósfera H<sub>2</sub>(5%)/Ar) seguida de oxidación suave (500°C, en atmósfera O<sub>2</sub>(5%)/He). Los detalles de estos tratamientos se recogen en [1]. El óxido resultante (Ce-YSZ) fue utilizado como soporte para la preparación mediante impregnación de los catalizadores de Cu y Co. El contenido metálico fue en ambos casos del 11% molar. Tras la impregnación, las muestras fueron secadas y calcinadas a 500°C 1h. La caracterización química, textural y estructural se realizó empleando técnicas como ICP-AES, DRX, Fisisorción de N<sub>2</sub> a -196°C, RTP-H<sub>2</sub>, RTP-CO, TEM y X-EDS. Los ensayos catalíticos de oxidación de NO a NO<sub>2</sub> se realizaron empleando una mezcla de 80 mg de catalizador diluidos en 320 mg de carburo de silicio. Se utilizó una mezcla gaseosa compuesta por 500 ppm de NO<sub>x</sub> y 5% de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>. El flujo total utilizado fue de 500 ml/min y la velocidad espacial fue de 30000 h<sup>-1</sup>, empleando un reactor tubular de lecho fijo. Los ensayos de combustión de carbonilla se han llevado a cabo mezclando con espátula 80 mg de catalizador y 20 mg de carbonilla, en el modo de contacto débil, con 300 mg de carburo de silicio. Se ha usado la carbonilla Printex-U (Evonik-Degussa GmbH). En los experimentos de combustión de carbonilla se ha empleado una atmósfera idéntica a la empleada en la reacción de oxidación de NO a NO<sub>2</sub>.



### 3. Resultados y discusión

Los resultados de DRX obtenidos sobre ambos catalizadores indican la formación de cristalitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CuO}$  y la estructura tetragonal del óxido YSZ. De acuerdo con los mapas de composición elemental obtenidos por EDS (Figura 1), Y y Zr se encuentran homogéneamente distribuidos en el material. El Ce aparece igualmente distribuido de forma homogénea por la superficie, presumiblemente integrado en la estructura de un óxido mixto de Ce-Y-Zr [1].

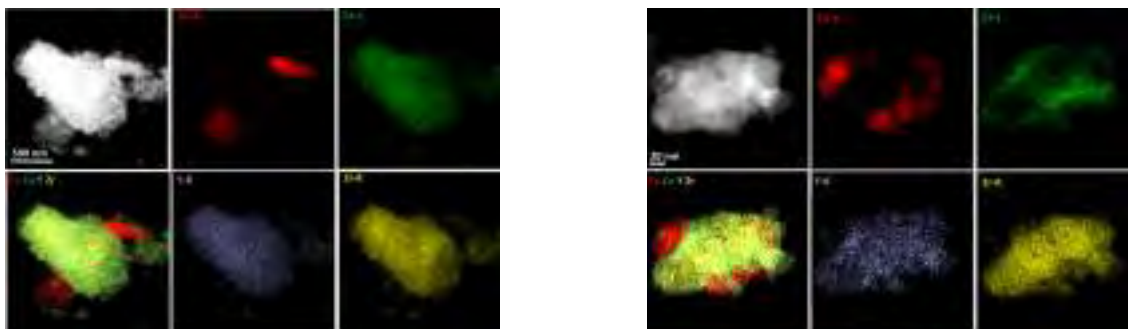


Figura 1. Imagen HAADF y mapas EDS de los catalizadores Cu/Ce-YSZ (izquierda) y Co/Ce-YSZ (derecha).

Según los resultados obtenidos mediante RTP, tanto el soporte como los catalizadores de Cu y Co presentan una elevada reducibilidad en atmósfera de  $\text{H}_2$ . En atmósfera de CO sin embargo, la reducibilidad es mucho menor, destacando en este caso el mejor comportamiento del catalizador de Cu.

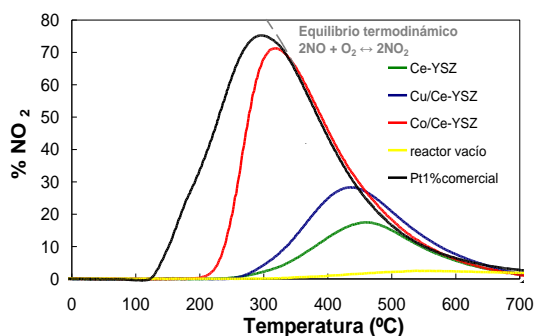


Figura 2. Perfiles de formación de  $\text{NO}_2$

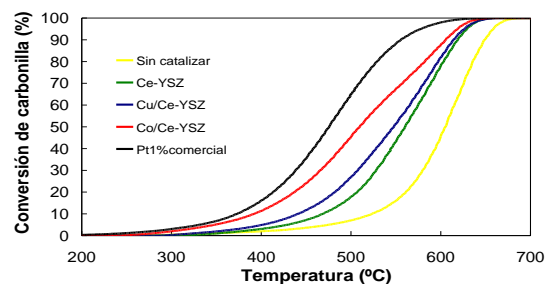


Figura 3. Curvas de conversión de carbonilla en presencia de 500 ppm  $\text{NO}_x$ /5%  $\text{O}_2/\text{N}_2$  (*loose-contact*).

De acuerdo con los perfiles de formación de  $\text{NO}_2$  (Figura 2), el catalizador de Co muestra una actividad para oxidación de NO muy superior a su homólogo de Cu, comparable incluso con la ofrecida por el Pt. Este comportamiento sirve para justificar el resultado obtenido en la reacción de combustión de carbonilla en presencia de  $\text{NO}_x$  (Figura 3), para la que nuevamente el catalizador de Co presenta valores destacados. El orden de actividad se invierte cuando esta misma reacción tiene lugar en ausencia de  $\text{NO}_x$ . En este caso el mecanismo de oxidación estaría basado en el denominado “oxígeno activo”, mostrando el Cu una mejor respuesta en línea con su mayor reducibilidad.

### 4. Conclusiones

El diseño apropiado de formulaciones basadas en Cu y Co ha permitido la obtención de catalizadores eficientes con resultados comparables a los obtenidos con un metal noble como el Pt en la reacción de oxidación de NO y combustión de carbonilla en presencia de  $\text{NO}_x$ .

### Referencias

1. M. P. Yeste, J. C. Hernández-Garrido, D. C. Arias, G. Blanco, J. M. Rodríguez-Izquierdo, J. M. Pintado, S. Bernal, J. A. Pérez-Omil, J. J. Calvino, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 4836.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.031

## Estudio del proceso cíclico de captura y conversión de CO<sub>2</sub> en corrientes enriquecidas en H<sub>2</sub> empleando CH<sub>4</sub> con un catalizador NiBa no soportado

**S. Molina-Ramírez, M. Cortés-Reyes, M.A. Larrubia, C. Herrera, L.J. Alemany\***

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga E-29071, España

\*email: [smolina@uma.es](mailto:smolina@uma.es), [lujjo@uma.es](mailto:lujjo@uma.es)

### 1. Introducción.

El principal objetivo decidido en el *Acuerdo de París de 2015* fue el de mantener el aumento de la temperatura media mundial por debajo de 2°C respecto a los niveles en la era preindustrial. La reducción de la concentración de CO<sub>2</sub> (GEI, gases de efecto invernadero) en la atmósfera es urgente debido al continuo y sostenido aumento (>410 ppm enero de 2019) y su impacto negativo e incluso irreversible en el sistema climático. El abatimiento de CO<sub>2</sub> se puede conseguir a través de tres vías: control de las emisiones, captura y almacenamiento, y conversión química y utilización del CO<sub>2</sub>. Las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> son una alternativa y existen materiales funcionalizados capaces de adsorber CO<sub>2</sub> como las zeolitas, carbones activos, aminas terciarias, hidrotalcitas, MOFs, etc. siendo no solo el alta área superficial y volumen de poro, sino también las propiedades químicas del material parámetros clave para actuar como adsorbente. Sin embargo, las tecnologías que combinan la captura y conversión de CO<sub>2</sub>, exigen un desarrollo de catalizadores de doble función.<sup>1</sup> En esta contribución se presentan algunos datos correspondientes al desarrollo de un nuevo catalizador bimetálico no soportado, tipo Ni-Ba, capaz de operar en régimen transitorio y cíclico, alternado una etapa de almacenamiento del CO<sub>2</sub> contenido en corrientes de gas de escape y una segunda etapa de regeneración del catalizador a través de la inyección de pulsos de metano y la producción de corrientes enriquecidas de hidrógeno (*syngas*) por reformado seco *in situ* preferencial.

### 2. Experimental

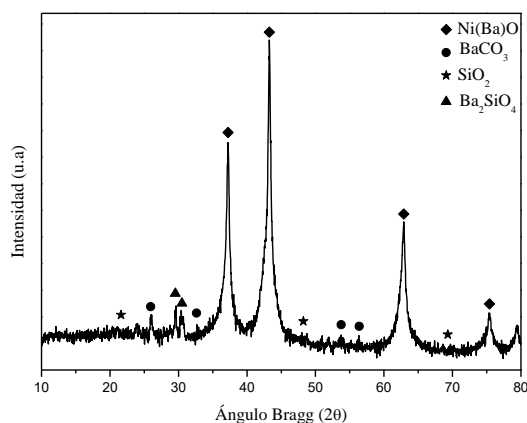
Se ha sintetizado un catalizador NiBa no soportado (máscico) mediante coprecipitación a partir de una disolución mixta de sus precursores, con una relación atómica 1:1, empleando LUDOX (sílice coloidal) como agente promotor de área superficial. El precipitado una vez seco, se calcinó en aire a 800 °C durante 4 horas y se caracterizó mediante, sorptometría de N<sub>2</sub> a 77 K, ATG-TD y DRX. Se ha determinado la capacidad de retención de CO<sub>2</sub> mediante isotermas a baja y alta temperatura (r.t. y 600°C) y el estudio de reactividad mediante ensayos en régimen transitorio e isoterma en un reactor de cuarzo de lecho fijo con forma de "U" acoplado a un espectrómetro de masas (QMS-Pfeiffer 200) mediante pulsos cíclicos y alternados CO<sub>2</sub>-He-CH<sub>4</sub> de 10.000 ppm de CO<sub>2</sub> y 10.000 ppm de CH<sub>4</sub>, respectivamente, manteniendo la velocidad espacial GHSV igual a 22.000 h<sup>-1</sup> y en condiciones secas.

### 3. Resultados y discusión

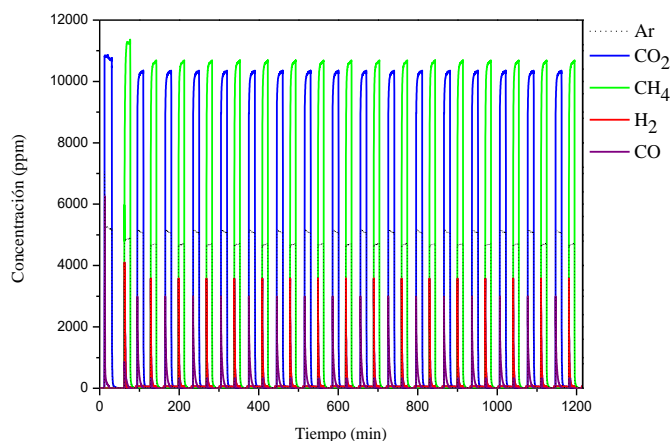
El catalizador NiBa calcinado a alta temperatura es esencialmente mesoporoso, presenta un área superficial de 112 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y volumen de poro de 0.18 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. En el perfil de difracción, **Figura 1**, dominan las señales correspondientes a la estructura cúbica mixta NiO-BaO isoestructural (con un tamaño medio de cristal de 15nm) formada por la reacción entre el BaO con NiO, generando especies cristalinas mixtas<sup>2</sup> tipo Ni(Ba)O. También se registran señales asociadas al bario segregado, en parte como óxido estabilizado en su forma carbonato BaCO<sub>3</sub> y como metasilicato (Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, <<1%) en equilibrio; consecuencia de la alta temperatura de calcinación. De las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 600°C (después de activación en atmósfera de H<sub>2</sub>, 2% H<sub>2</sub>-

He) se ha estimado que el valor medio de la capacidad neta de retención química en condiciones secas de  $\text{CO}_2$  es de  $0.232 \text{ mmol-CO}_2\text{-g}_{\text{cat}}^{-1}$ , valor que se aproxima al 10% en peso del catalizador.

En la **Figura 2** se muestra la respuesta transitoria en régimen isoterma ( $600^\circ\text{C}$ ) de pulsos cíclicos y alternados de  $\text{CO}_2\text{-He-CH}_4$  (más de 20 ciclos y extendido hasta 10 horas de reacción) para el catalizador previamente activado *in situ* en atmósfera de  $\text{H}_2$ , para los que se registra un almacenamiento-retención del 12% del  $\text{CO}_2$  alimentado, en la fase de acumulación. Durante la etapa de alimentación de metano, se produce la reacción con el  $\text{CO}_2$ -almacenado registrando unos valores medios de conversión del 15,4% y unos valores de selectividad del 8,5% en CO y 91,5% a  $\text{H}_2$ . Se ha comprobado que durante la fase de almacenamiento parte del  $\text{CO}_2$  reacciona con parte del C de la superficie (de la descomposición de metano de la etapa anterior) con formación de CO a través de la reversa de Boudouard ( $\text{CO}_2+\text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$ ).<sup>3</sup> Durante la etapa de regeneración cuando el  $\text{CH}_4$  es alimentado, se registra la formación de  $\text{CO}+\text{H}_2$  consecuencia del reformado seco del  $\text{CO}_2$  adsorbido con metano (RSM) y el diferencial del  $\text{H}_2$  registrado, se asocia con la ocurrencia de reacción de descomposición catalítica de  $\text{CH}_4$ .



**Figura 1.** Perfil de difracción-DRX del catalizador NiBa calcinado en aire a  $800^\circ\text{C}$



**Figura 2.** Respuesta TRM de pulsos cíclicos-alternados  $\text{CO}_2\text{-He-CH}_4$  a  $600^\circ\text{C}$  para el catalizador NiBa después de activación en  $2\%\text{H}_2\text{-He}$

El aumento de temperatura a los  $650^\circ\text{C}$  mejora la eliminación de  $\text{CO}_2$  y del  $\text{CH}_4$  alimentados al promover la reacción inversa de Boudouard y la disociación de metano. Sin embargo, a  $700^\circ\text{C}$  existe un desacoplamiento del proceso cíclico y decrecen sensiblemente la retención del  $\text{CO}_2$  alimentado y la selectividad a CO global en parte por una menor extensión del reformado seco *in situ*; aumentando la producción de hidrógeno en la etapa de regeneración consecuencia de la descomposición catalítica de  $\text{CH}_4$ .

#### 4. Conclusiones

Se presentan los datos de caracterización de un nuevo catalizador bifuncional modelo NiBa no soportado, estable química y mecánicamente con alto desarrollo superficial, en el que predomina la fase mixta Ni(Ba)O. Este catalizador es activo a temperaturas próximas a los  $600^\circ\text{C}$  en la tecnología de bucle químico en dos etapas que combinan el almacenamiento efectivo del  $\text{CO}_2$  y su conversión, mediante reformado seco con  $\text{CH}_4$ , de forma directa a  $\text{H}_2+\text{CO}$ .

#### Referencias

1. N. Abdel, K. Aramouni, J.G. Touma, B. Abu, J. Zeaiter, M.N. Ahmad, Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (2018) 2570-2585
2. M.C. Herrera, I.S. Pieta, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, Catalysis Communications 11 (2010) 1133-1136
3. T. Osake, T. Mori, React. Kinet. Catal. Lett. 89 (2006) 333-339

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.032

## Ni-Ga no soportado como catalizador para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica

**J.M. Jiménez-Martín, M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M.A. Larrubia-Vargas, L.J. Alemany\***

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. España, E-29071

\*email: [josemanueljimenez@uma.es](mailto:josemanueljimenez@uma.es), [lujjo@uma.es](mailto:lujjo@uma.es)

### 1. Introducción

La reducción de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es urgente debido al continuo aumento excediendo las 410 ppm en enero de 2019 y su impacto negativo e incluso irreversible en el sistema climático. El abatimiento de CO<sub>2</sub> se puede conseguir a través de tres vías: control de las emisiones, captura y almacenamiento, y conversión química y utilización del CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> es identificado como un portador de energía y como fuente de carbono que es una alternativa para la obtención de productos e intermedios con cierto valor añadido. La hidrogenación de CO<sub>2</sub>, asociado a la generación de H<sub>2</sub> renovable y sostenible, es una de las estrategias basada en un enfoque de almacenamiento potencial de energía y un ciclo sostenible basado en el carbono. Por otro lado, en el proceso de hidrogenación los catalizadores empleados son los soportados y con metales tradicionales (multimetálicos, hidrotalcitas y perovskitas) aunque actualmente se están evaluando nuevos catalizadores con estructuras y características particulares orientados a la hidrogenación de CO<sub>2</sub> en condiciones suaves. En esta contribución se presentan algunos resultados sobre la preparación y caracterización de un nuevo catalizador no soportado de base Ni modificado con Ga y el comportamiento en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica.

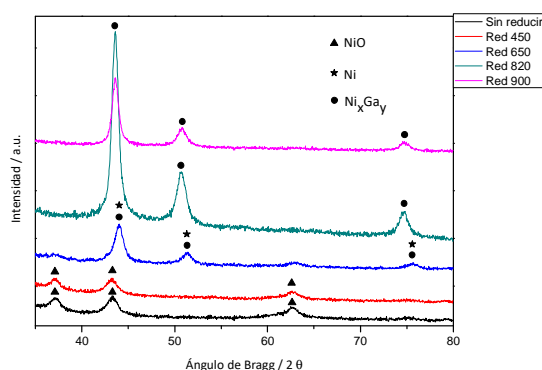
### 2. Experimental

El diseño conceptual del catalizador para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> se ha inspirado en los catalizadores de conversión de gas de síntesis; de tal forma que se ha preparado un catalizador bimetálico Ni-Ga mediante coprecipitación a partir de una disolución mixta de nitrato de níquel y nitrato de galio, con una razón nominal de partida Ni/Ga=5/3 empleando LUDOX (sílice coloidal) como agente promotor de área superficial. El precipitado una vez secado, se calcinó en aire a 400 °C durante 4 horas y se caracterizó mediante, A<sub>BET</sub>, ATG-TD, XPS y DRX durante la activación en condiciones reductoras. El estudio del comportamiento en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica se realizó en un reactor diferencial (PID), en régimen isoterma de lecho fijo y operando fuera del control difusional y análisis en línea mediante un CG-Agilent 7820A y espectrometría de masas (QMS-Pfeiffer 200). El catalizador fue activado *in situ* a distintas temperaturas (400-800 °C) en corriente de H<sub>2</sub>, 20 ml·min<sup>-1</sup> al 5% v/v (balance He) y se evaluó la actividad en función de la temperatura de reacción (200-500°C), razón de alimentación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (0.5-4) y velocidad espacial (15.000-50.000 h<sup>-1</sup>), estableciendo la extensión del proceso de hidrogenación y las regiones de operación.

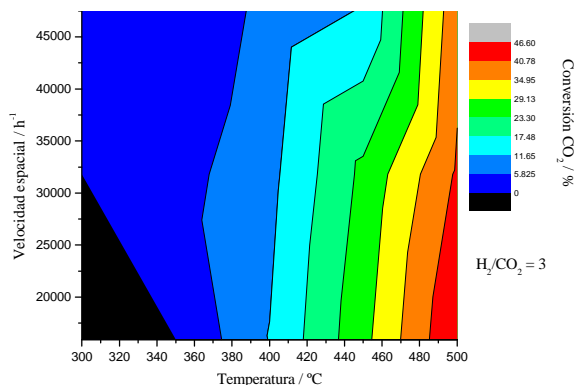
### 3. Resultados y discusión

Tal y como se observa en los perfiles DRX de la **Figura 1**, para el material calcinado (400°C en aire) esencialmente mesoporoso y con área de 214 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, destacan las señales asociadas a la presencia de NiO y en menor extensión Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; especies que coexisten cuando el material es activado a la misma temperatura y en atmósfera de hidrógeno. A partir de los 650°C se observa, junto a una fracción menos detectable

pseudo-amorfa de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , la formación de la fase intermetálica mayoritaria  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  de estructura cúbica de  $3,58\text{\AA}$  y tamaño de cristal de  $71\text{\AA}$ , que se mantiene aunque con cierta compresión de la estructura hasta los  $900^\circ\text{C}$ .



**Figura 1.** DRX de catalizador activado a diferentes temperaturas en atmosfera de  $\text{H}_2$



**Figura 2.** Superficie de respuesta de la conversión de  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura y la velocidad espacial operando con una razón de alimentación  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$  para el catalizador NiGa activado a  $600^\circ\text{C}$  en hidrógeno.

Algunos resultados del comportamiento en la reducción de  $\text{CO}_2$  se muestran en la **Figura 2**, en la que se presenta la superficie de respuesta de la capacidad hidrogenante de la fase  $\text{Ni}_3\text{Ga}$ , en función de la velocidad espacial y la temperatura en condiciones de alimentación  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$ , estequiométrica para la producción de metanol ( $\text{CO}_2+3\text{H}_2\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ ). El catalizador presenta actividad a temperaturas de  $350^\circ\text{C}$  con tendencia casi lineal con la temperatura. A  $500^\circ\text{C}$  el valor de conversión de  $\text{CO}_2$  registrado es del 40% y la selectividad prácticamente completa a CO es del 94%. La velocidad espacial tiene una menor influencia tanto en la conversión como en la razón de selectividad  $\text{CO}/\text{CH}_4$ . El aumento en la razón de alimentación a  $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ , condiciones estequiométricas para metanación ( $\text{CO}_2+4\text{H}_2\leftrightarrow\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ ) y el incremento en la temperatura de reacción, provocan el aumento en la selectividad a metano. En condiciones de alimentación  $0,5\leq\text{H}_2/\text{CO}_2\leq 3$ , el catalizador NiGa no soportado, a través de las especies intermetálicas  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  ( $+\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) presentes en las condiciones de reacción, favorece la reducción del  $\text{CO}_2$  a través de la formación de especies carbonilo estables en la superficie, con una selectividad dirigida a CO siendo la RWGS la reacción preferencial. Un enriquecimiento en  $\text{Ga}^{1,2}$  a través de la formación de la fase  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  en equilibrio con  $\text{Ni}_3\text{Ga}$ , favorece la hidrogenación selectiva ( $\text{CO}_2\rightarrow\text{CO}\rightarrow\text{OCH}_2\rightarrow\text{OCH}_3$ ) de las especies superficiales hacia la formación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  a presión atmosférica. La ruta a través de la formación de especies formiato ( $\text{CO}\rightarrow\text{HCOO}\rightarrow\text{CH}_4$ ) favorable hacia la formación de  $\text{CH}_4$  es la preferente cuando se opera en exceso de  $\text{H}_2$  y alta temperatura.

#### 4. Conclusiones

Se ha desarrollado una metodología para la preparación y la caracterización de un catalizador NiGa no soportado activo con la formación de una fase intermetálica  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  estable que es activa para la hidrogenación del  $\text{CO}_2$  y se ha establecido una superficie de respuesta para la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  en función de los parámetros: temperatura y velocidad espacial. Se ha comprobado cómo una alta razón Ni/Ga de las especies intermetálicas generadas ( $\text{Ni}/\text{Ga}=3$ ) modula la selectividad a CO por RWGS y para  $\text{Ni}/\text{Ga}\approx 1,7$  esta fase presenta una mayor capacidad hidrogenante de las especies superficiales hacia la formación de MeOH.

#### Referencias

1. Sharafutdinov I, Fink C, Wallace H, Carvalho P De, Gardini D, Luca G, et al. J. Catal. 320 (2014) 77–88.
2. Stedt F, Sharafutdinov I, Abild-Pedersen F, Elkjær CF, Hummelshøj JS, Dahl S, et al. Nat Chem. 6 (2014) 320-324

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.033

## Estudio de las propiedades redox y catalíticas de CeO<sub>2</sub> y FeO<sub>x</sub> soportados sobre MgO

J. J. Sánchez\*, L.E. Chinchilla, Carlos Hurtado, J.M. Rodríguez-Izquierdo, M.A. Cauqui, J.J. Calvino, M.P.Yeste

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real, España

\*Autor principal: [juanjose.sanchezgil@uca.es](mailto:juanjose.sanchezgil@uca.es)

### 1. Introducción

La producción de energía a través de la oxidación de metano, suscita un creciente interés, tanto para uso doméstico como para uso industrial [1]. El óxido de cerio ha sido utilizado ampliamente en reacciones de oxidación, debido a sus buenas propiedades redox y su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno. Esta capacidad puede aumentarse mediante la sustitución de cerio por otros elementos metálicos. De hecho, la modificación de la labilidad y movilidad del oxígeno de red incorporando en la estructura del CeO<sub>2</sub> iones isovalentes (p.e. Zr<sup>4+</sup>, Pr<sup>4+</sup> o Tb<sup>4+</sup>) o, más en particular, mediante iones trivalentes (p.e. Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) que introducen vacantes extrínsecas ha sido ampliamente estudiada. Otro factor a tener en cuenta en el diseño de catalizadores a base de cerio es que diversos informes recientes apuntan a la necesidad de reducir la cantidad de lantánidos en materiales para catálisis. En este contexto, nuestro laboratorio ha estudiado la posibilidad de soportar óxido de cerio, y algunos de sus óxidos mixtos, en forma de fase altamente dispersa, sobre óxidos con funcionalidades complementarias (p.e. ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> o MgO). En el caso de la oxidación de metano, resultados previos indican un buen comportamiento para catalizadores tipo CeO<sub>2</sub>/MgO [2]. Considerando todos estos antecedentes, y el creciente interés por el control de la cristalografía de superficie como medio para modular el comportamiento catalítico de nano-óxidos [3], en el presente trabajo se aborda el estudio de las propiedades redox y catalíticas en la oxidación total de metano de catalizadores del tipo CeO<sub>2</sub> 6%(mol.)/MgO y CeO<sub>2</sub> 6%(mol.)-FeO<sub>x</sub> (6%(mol.)/MgO en los que el soporte de MgO presenta forma de nanoláminas (NL). Se realiza una comparación con un catalizador CeO<sub>2</sub> 6%(mol.) soportado sobre un MgO convencional [2].

### 2. Experimental

Se utilizaron dos soportes: MgO preparado por calcinación de Mg(OH)<sub>2</sub> a 450°C y nanoláminas de MgO preparadas mediante síntesis hidrotermal y posterior reducción en H<sub>2</sub>(5%)/Ar a 600°C. Sobre ambos soportes se soportaron fases de Fe y Ce por impregnación a humedad incipiente, tabla 1.

Catalizadores	Abreviatura
CeO <sub>2</sub> 6%(mol.)/MgO	CeMg
CeO <sub>2</sub> 6%(mol.)/MgO nanoláminas	CeMg-NL
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6%(mol.)/MgO nanoláminas	FeMg-NL
CeO <sub>2</sub> 6%(mol.)-FeO <sub>x</sub> (6%(mol.)/MgO nanoláminas	CeFeMg-NL

Tabla 1. Catalizadores preparados en el presente trabajo

Para el análisis estructural se utilizaron las técnicas de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica (SEM, TEM/STEM y XEDS). Para el estudio de las propiedades redox, se utilizó la técnica de Reducción a Temperatura Programada (RTP), en H<sub>2</sub>. Se estudió la actividad catalítica de los óxidos en la reacción de oxidación de metano con el análisis de los reactivos y productos mediante espectrometría de masas.

### 3. Resultados y discusión

La Figura 1a muestra una imagen del estudio del soporte MgO-NL mediante microscopía electrónica de barrido. En ella se observa la presencia de nanoláminas de MgO con distintas orientaciones. Las Figuras 1b y 1c presentan una imagen HAADF-STEM del catalizador CeMg-NL y un análisis de la composición química

mediante XEDS del catalizador CeFeMg-NL respectivamente. En ellas se observa la formación de distintas nanoestructuras de Ce y que tanto el cerio como el hierro se encuentran distribuidos de forma homogénea y mezclados a nivel atómico sobre toda la superficie del MgO-NL.

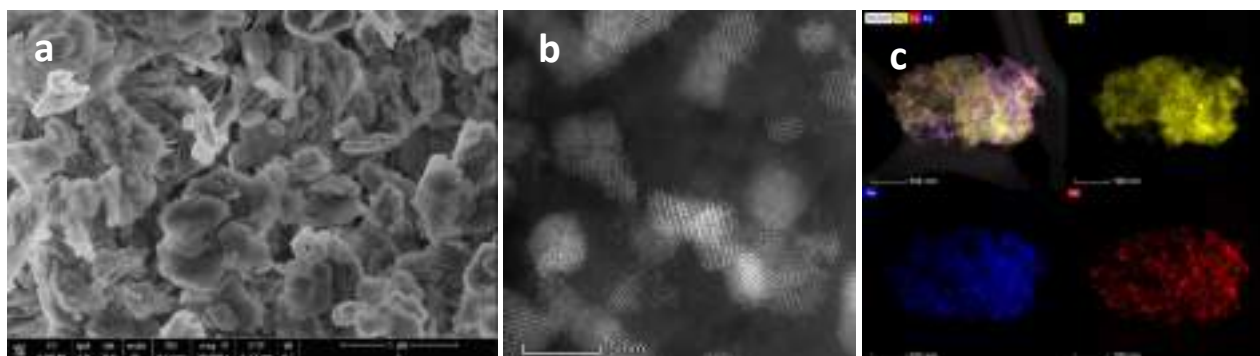


Figura 1. (a) Imagen SEM del soporte MgO-NL (b) Imagen HAADF-STEM del CeMg-NL (c) Mapas EDS del CeFeMg-NL

La Figura 2a muestra los resultados de RTP de los catalizadores CeMg y CeMg-NL. Nótese la mejora sustancial de la reducibilidad del óxido de cerio sobre el soporte MgO-NL. En éste se distinguen dos máximos, uno sobre 382 °C y otro a 510°C, ambos por debajo del primer máximo sobre 600°C del catalizador CeMg. El RTP-H<sub>2</sub> del catalizador CeFeMg-NL, Figura 2b, muestra, además, las contribuciones correspondientes a la reducción del Fe [4] y del Ce en el mismo rango de temperaturas, en buen acuerdo con la mezcla íntima observada en las imágenes HAADF-STEM.

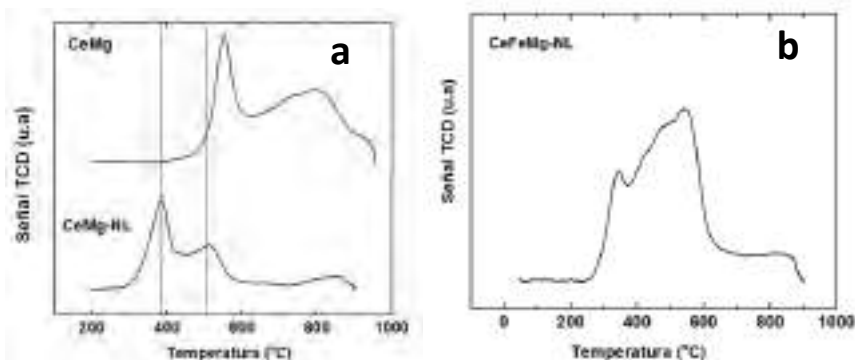


Figura 1. (a) RTP-H<sub>2</sub> del catalizador CeMg y CeMg-NL (b) CeFeMg-NL

Los resultados de actividad obtenidos en el catalizador de CeMg y la mejora observada en la reducibilidad de los catalizadores preparados sobre el soporte MgO-NL permiten pensar en un buen comportamiento en la reacción de oxidación total de metano.

#### 4. Conclusiones

Se ha preparado MgO en nanoláminas. La reducibilidad del CeO<sub>2</sub> soportado sobre este nano-óxido mejora respecto de la observada sobre un soporte convencional de MgO. La incorporación del Fe tiene lugar con una alta dispersión del metal, que queda mezclado a nivel atómico con el Ce y homogéneamente distribuido en superficie. Esto permite pensar en su idoneidad para la reacción de oxidación de metano.

Este trabajo se ha realizado con el apoyo del proyecto FEDER/MINECO MAT2017-87579-R.

#### Bibliografía

- [1] M. F. M. Zwiñkels, S. G. Järås, P. G. Menon and T. A. Griffin, *Catal. Rev.*, 1993, 35, 319–358
- [2] J.J. Sánchez, M.Lopez-Haro, M.A. Cauqui, G. Blanco, J.M. Rodríguez-Izquierdo, J.J. Calvino, M.P. Yeste, *J. Mat. Chem. A*, 2019 (under review)
- [3] Jimmy C. Yu, Anwu Xu, Lizhi Zhang, Ruiqi Song, Ling Wu, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 64-70
- [4] Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, Seong-Hoon Cho, Sung-Hwan Han, *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 235–241

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.034

## Monolitos *honeycomb* integrales de carbón mineral para el secuestro de CO<sub>2</sub>

M. Pilar Yeste\*, José M. Gatica, Mohammadi Ahrouch, Rosa M. García, Hilario Vidal

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

\*[pili.yeste@uca.es](mailto:pili.yeste@uca.es)

### 1. Introducción

Dentro de las tecnologías para la captura y secuestro de CO<sub>2</sub> (CCS) como estrategia contra los gases de efecto invernadero, cada vez se presta mayor atención al secuestro de CO<sub>2</sub> en sólidos adsorbentes ya que su condición portátil podría ofrecer una ventaja permitiendo tratamientos *in situ* de los efluentes y/o emisiones contaminantes.<sup>1</sup> En este contexto, los carbones activos son de los adsorbentes más utilizados por 1) su procedencia del medio natural, 2) su bajo coste relativo, 3) su estabilidad térmica, 4) su carácter hidrófobo y 5) su estructura porosa que les confiere alta superficie interna y capacidad de retención. Es también sabido que cuando se trata de preparar filtros o catalizadores para aplicaciones en catálisis ambiental, los monolitos de tipo *honeycomb* ofrecen numerosas ventajas frente al habitual lecho empaquetado de polvo o gránulos como pueden ser su alta área superficial geométrica expuesta y una elevada fracción hueca que le dan a este diseño la capacidad de tratar grandes volúmenes de efluentes con una pequeña caída de presión. Además, al tratarse de estructuras unitarias son muy manejables y fáciles de sustituir al saturarse o desactivarse.<sup>2</sup> En un trabajo previo desarrollamos filtros monolíticos *honeycomb* de arcilla para el tratamiento de CO<sub>2</sub>.<sup>3</sup> En cambio, existen pocos precedentes que combinen este diseño con materiales carbonosos para esta aplicación,<sup>4</sup> convirtiéndose así en el objetivo de este estudio.

### 2. Experimental

En relación con la preparación de los monolitos, se partió de un carbón mineral de tipo bituminoso medio suministrado por el INCAR-España caracterizado por contener 30% en peso de compuestos volátiles y menos del 6% en peso de cenizas, y 75% en volumen de fase vitrinita en su composición maceral. Su análisis elemental en un determinador Leco CHNS-932 dio los siguientes resultados (% en peso): C(83.8), H(5.4), N(2.0) y S(0.5). Para lograr su extrusión se siguió la metodología de Casagrande desarrollada para materiales cerámicos<sup>5</sup> pero empleando esta vez aditivos naturales que permitieron como novedad obtener monolitos de alta densidad de celda. La composición de la pasta extruible incluyó por cada 85 g de carbón: 40 g de miel, 2 g de estevencita (arcilla natural de la familia de las esmectitas) y 12 ml de agua. Los monolitos resultantes de 3-4 cm de longitud presentaron una sección circular con 1.5 cm de diámetro, aprox. 50 celdas/cm<sup>2</sup>, 0.33 mm de espesor de pared y 72% de área frontal abierta. Tras secado en estufa a 80 °C durante la noche, se sometieron a un tratamiento térmico consistente en pre-oxidación (aire, 250 °C, 24 h), carbonización (Ar, 840 °C, 1 h) y activación (H<sub>2</sub>O, 250 Torr/Ar, 860 °C hasta grado de quemado del 15% en peso) que permitió optimizar su textura<sup>5</sup> (Figura 1).



Figura 1. Imagen de un monolito *honeycomb* integral de carbón mineral preparado.



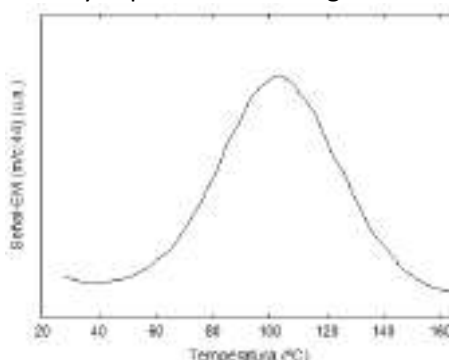
### 3. Resultados y discusión

La caracterización textural de los monolitos mediante fisiorción de N<sub>2</sub> demostró el carácter esencialmente mesoporoso de los mismos con una superficie BET de 591 m<sup>2</sup>/g. Por su parte, el estudio de la interacción con el CO<sub>2</sub> por termogravimetría mostró que la mayor parte de la adsorción (a 35, 50, 75 y 100 °C con un flujo de CO<sub>2</sub>/He de 60 ml/min) sucede en los primeros 2-3 min, y que los datos experimentales se ajustan a un modelo cinético de segundo orden. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, se estimó una energía de activación de 26.8 kJ/mol, propia de un proceso de fisiorción. Experimentos de adsorción volumétrica arrojaron resultados en buen acuerdo con lo anterior (Tabla 1). El ajuste de las isotermas al modelo de Langmuir y su posterior procesado permitió determinar una constante de Henry de aprox. 0.03 mmol/g.kPa a 35 °C (indicadora de la afinidad del adsorbente por la molécula de CO<sub>2</sub>) y un calor de adsorción de -13.5 kJ/mol (demostrando el carácter exotérmico de la adsorción y explicando su evolución con la temperatura).

**Tabla 1.** CO<sub>2</sub> adsorbido sobre el monolito de carbón estimado a partir de isotermas de adsorción volumétrica a 1 atm.

Temperatura (°C)	Cantidad total adsorbida (mmol CO <sub>2</sub> /g)	Cantidad adsorbida reversible (mmol CO <sub>2</sub> /g)	Cantidad adsorbida irreversible (mmol CO <sub>2</sub> /g)
35	0,95	0,95	0,00
50	0,79	0,78	0,01
75	0,54	0,54	0,00
100	0,55	0,55	0,00

Finalmente, se realizaron experimentos de DTP de CO<sub>2</sub> con análisis mediante espectrometría de masas para evaluar mejor la fuerza de la interacción y la posibilidad de regeneración de los filtros (Figura 2).



**Figura 2.** Curva de DTP registrada (10 °C/min) para un monolito *honeycomb* de carbón tras fluir CO<sub>2</sub> puro a 35 °C durante 1 h.

### 4. Conclusiones

Se han logrado preparar monolitos tipo *honeycomb* de carbón de alta densidad de celda usando aditivos naturales como miel y arcilla. Tras su adecuada activación, los monolitos presentan mejores propiedades texturales que otros filtros monolíticos de bajo coste a base de arcilla, así como mucho mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (en torno a 42 mg/g) tanto en condiciones estáticas como dinámicas. La adsorción es rápida, con una cinética de segundo orden, y reversible. Además, el CO<sub>2</sub> capturado puede liberarse a 100 °C, temperatura suficientemente alta para evitar la desorción descontrolada y baja para minimizar los costes de regeneración del filtro y reutilización del CO<sub>2</sub> para conversión en productos de valor añadido.

### Referencias

1. F.A. Rahman, M.M.A. Aziz, R. Saidur, W.A.W.A. Bakar, M.R. Hainin, R. Putrajaya et al., *Renew. Sustain. Energy Rev.* 71 (2017) 112-126.
2. A. Cybulski, J.A. Moulijn, *Structured catalysts and reactors*, New York: Marcel Dekker Inc. (1998).
3. M.P. Yeste, J.M. Gatica, M. Ahrouch, H. Vidal, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 80 (2017) 415-423.
4. N. Querejeta, M.G. Plaza, F. Rubiera, C. Pevida, T. Avery, S.R. Tennison, *Energy Procedia* 114 (2017) 2341-2352.
5. J.M. Gatica, J.M. Rodríguez-Izquierdo, D. Sánchez, C. Ania, J.B. Parra, H. Vidal, *Carbon* 42 (2004) 3251-3254.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.035

## Eliminación de cadmio en agua mediante filtros monolíticos *honeycomb* de arcilla

Mohammadi Ahrouch<sup>1,3</sup>, José M. Gatica<sup>1</sup>, Dolores Bellido<sup>2</sup>, Khalid Draoui<sup>3</sup>, Hilario Vidal<sup>1\*</sup>, Miguel A. Cauqui<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, <sup>2</sup> Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz. Puerto Real, España

<sup>3</sup> Laboratoire Matériaux et Systèmes Interfaciaux, LMSI, Faculté des Sciences, Université Abdelmalek Essaadi, Tetuán, Marruecos

\*[hilario.vidal@uca.es](mailto:hilario.vidal@uca.es)

### 1. Introducción

La presencia de metales pesados en medio acuoso origina una gran preocupación debido a su alta toxicidad para animales, plantas y seres humanos incluso en concentraciones muy bajas. Entre ellos el cadmio es uno de los contaminantes más peligrosos para el medio ambiente.<sup>1</sup> Las aguas residuales procedentes de la minería y metalurgia, de las operaciones de electroplateado, y de las industrias relacionadas con los combustibles fósiles, pigmentos, plásticos, baterías, fabricación de aleaciones y cerámicas originan cantidades indeseables de iones Cd(II). Entre las diferentes tecnologías desarrolladas para su eliminación, la adsorción es una de las más empleadas por su versatilidad y la creciente disponibilidad de diferentes tipos de adsorbentes de bajo coste.<sup>2</sup> Entre ellos se encuentran las arcillas naturales si bien, en la mayoría de los estudios se siguen empleando todavía en forma de polvo y en experimentos de tipo *batch*.<sup>3,4</sup> En un trabajo reciente demostramos las ventajas que puede representar su utilización en forma de filtros estructurados tipo *honeycomb* y en ensayos de recirculación para la eliminación de plomo en agua.<sup>5</sup> El objetivo del presente estudio es extrapolar dicha estrategia al tratamiento de aguas contaminadas por cadmio.

### 2. Experimental

Se han utilizado cuatro arcillas diferentes procedentes de depósitos localizados en el norte de Marruecos, denominadas O, ST, B y N, consistentes en illita-esmectita, estevencita, bentonita (montmorillonita) e illita-muscovita, respectivamente. La fabricación de los monolitos *honeycomb* a partir de las arcillas en forma de polvo se hizo por extrusión y siguiendo la metodología de Casagrande para predecir la extrusibilidad de las pastas correspondientes. Fue posible sin aditivos, excepto agua, en el caso de O y ST, y requirió de un 15% en peso de N en el caso de la muestra B, y de un 20% de arcilla comercial ARG1<sup>6</sup> en el caso de N. Tras el secado a 60 °C durante la noche, los monolitos extruidos fueron sometidos a tratamientos de calcinación a 400 °C (4 h) y a 450 °C (5 h) en el caso de ST y O respectivamente, y a 550 °C (5 h) en el caso de B y N, para hacerlos resistentes al agua. Los monolitos resultantes de 4-5 cm de longitud presentaron sección circular de 1,4 cm de diámetro, aprox. 50 celdas/cm<sup>2</sup>, 0,33 mm de espesor de pared y 72% de área frontal abierta (Figura 1).

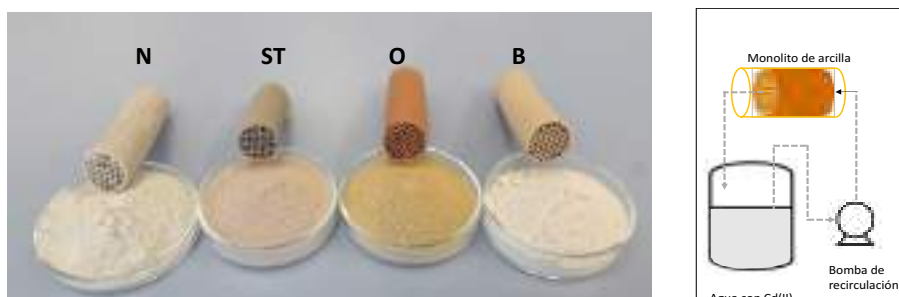
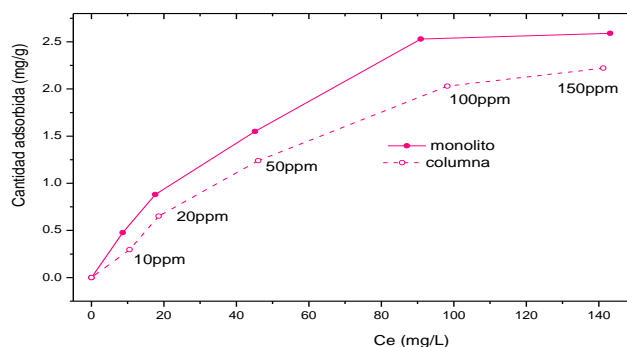


Figura 1. Monolitos *honeycomb* de arcilla preparados y esquema del montaje experimental para los ensayos de retención de Cd(II).

Antes del uso de los monolitos como adsorbentes, se realizó una exhaustiva caracterización de las arcillas mediante fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, granulometría láser, fisiorción de N<sub>2</sub>, espectroscopía infrarroja, SEM-EDS, y evaluación de la capacidad de intercambio catiónico. Además, para seleccionar las variables experimentales óptimas en los ensayos de adsorción (cantidad de adsorbente, pH, concentración inicial de adsorbato) se realizó primero un estudio a través de ensayos tipo *batch* para cada muestra de arcilla en forma de polvo. También se hizo un ajuste cinético de los datos de adsorción frente al tiempo a modelos de primer y segundo orden, y un ajuste de las isothermas a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich. Para el estudio de retención del cadmio en los monolitos, típicamente se usaron muestras de unos 4 g, un flujo recirculado de 1200 cm<sup>3</sup>/min de disoluciones conteniendo 10, 20, 50, 100 y 150 mg/L de Cd(II) a pH 4,5 (Figura 1). La determinación de Cd residual tras el tiempo de contacto seleccionado se hizo en todos los casos por espectroscopía de absorción atómica con llama de aire-acetileno (AAS).

### 3. Resultados y discusión

La caracterización de las arcillas confirmó su diferente composición mineralógica y propiedades físico-químicas. No se encontró una correlación directa entre la capacidad de retención de cadmio y la superficie específica y capacidad de intercambio catiónico (CEC) de las arcillas. Los datos de equilibrio obtenidos a varias concentraciones iniciales se ajustaron razonablemente al modelo de Langmuir, y los datos cinéticos a un modelo de segundo orden. El mejor comportamiento correspondió a la arcilla ST, de 118,5 m<sup>2</sup>/g de superficie BET y una CEC de 55 mEq/100 g, a diferencia de lo observado frente al plomo para el que la arcilla más apropiada fue la O.<sup>4</sup> Este hecho se correlacionó con el mayor contenido en Mg de la primera, lo que podría favorecer la retención por intercambio iónico y no sólo por adsorción.<sup>4</sup> En forma de monolito *honeycomb*, esta arcilla fue capaz de eliminar alrededor de 2,5 mg de Cd(II) por gramo de arcilla en experimentos de flujo recirculado usando disoluciones a temperatura ambiente y pH = 4,5 con 150 ppm de metal. Los monolitos de arcilla ST además se comportaron mejor que columnas empaquetadas conteniendo la misma cantidad de arcilla pero en forma de polvo (Figura 2).



**Figura 2.** Retención de Cd(II) en un monolito de arcilla ST y en una columna empaquetada conteniendo la misma cantidad de arcilla, en función de la concentración inicial de Cd(II). Tiempo de contacto: 8 h; pH: 4,5; Temperatura: 25 °C.

### 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos ilustran el potencial de los materiales y diseño propuestos como nueva herramienta para afrontar el problema de la contaminación de agua por cadmio de un modo barato, simple y ecológico, especialmente para regiones en vías de desarrollo.

### Referencias

1. Y. Wang, X. Tang, Y. Chen, L. Zhan, Z. Li, Q. Tang, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 30-37.
2. K. Pyrzyńska, J. Environ. Chem. Eng. 7(1) (2019) 102795.
3. H. Wang, X. Wang, J. Ma, P. Xia, J. Zhao, J. Hazard. Mater. 329 (2017) 66-76.
4. M.G. da Fonseca, M.M. de Oliveira, L.N.H. Arakaki, J. Hazard. Mater. B137 (2006) 288-292.
5. M. Ahrouch, J.M. Gatica, K. Draoui, D. Bellido, H. Vidal, J. Hazard. Mater. 365 (2019) 519-530.
6. G. Cifredo, J.M. Gatica, S. Harti, H. Vidal, Appl. Clay Sci. 47 (2010) 392-399.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.036

## Oxidación selectiva de H<sub>2</sub>S para formar S elemental usando catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportados en mesoesferas huecas de sílice

J.A. Cecilia<sup>1</sup> \*, M.D. Soriano<sup>2</sup>, L. Marques-Correia<sup>3</sup>, E. Rodríguez-Castellón<sup>1</sup>, J.M. López-Nieto<sup>2</sup>, R. Silveira Vieira<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, España

<sup>2</sup> Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Campus de la Universidad Politécnica de Valencia, Av. Los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

<sup>3</sup> Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil

\*Autor principal: [jacecilia@uma.es](mailto:jacecilia@uma.es)

### 1. Introducción

La eliminación de H<sub>2</sub>S es un desafío extremadamente importante desde el punto de vista medioambiental, económico y de salud. Tradicionalmente, el proceso Claus se ha utilizado para la oxidación de H<sub>2</sub>S a azufre elemental bajo una temperatura de reacción entre 400 y 600 °C. Sin embargo, este proceso tiene limitaciones termodinámicas de tal modo que entre un 3-5% del H<sub>2</sub>S no puede ser convertido [1]. Estos procesos han mejorado por otros procesos como el Super-Claus, aunque también presenta limitaciones relacionadas con alto consumo de oxígeno y la formación de otros productos nocivos como el SO<sub>2</sub> [2]. En los últimos años, la oxidación parcial de H<sub>2</sub>S ha emergido como alternativa a los procesos anteriores ya que estos catalizadores tienen una capacidad de oxidación moderada de tal modo que la formación de SO<sub>2</sub> es también moderada [3]. Varios óxidos de metales de transición han mostrado una gran actividad catalítica en esta reacción; de ellos, los catalizadores basados en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los menos costosos y más respetuosos desde un punto de vista ambiental. En el presente trabajo se han sintetizado unas mesoesferas de sílice huecas sobre las cuales se han dispersados nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para ser utilizadas como catalizador en la reacción de oxidación selectiva de H<sub>2</sub>S a S elemental [4].

### 2. Experimental

Las mesoesferas huecas de sílice se sintetizaron de acuerdo a la metodología descrita por Cecilia y col. [5] donde dodecilamina se empleó como agente director de la estructura y tetraetil ortosilicato como fuente de silicio. Una vez sintetizado y su posterior calcinación, este material se utilizó como soporte para dispersar especies de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donde el contenido en Fe oscila entre 2.5 y un 20% en peso de Fe.

Tras ello, los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía de barrido y transmisión, espectroscopía de UV-Vis de reflectancia difusa, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, reducción termoprogramada con H<sub>2</sub> y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

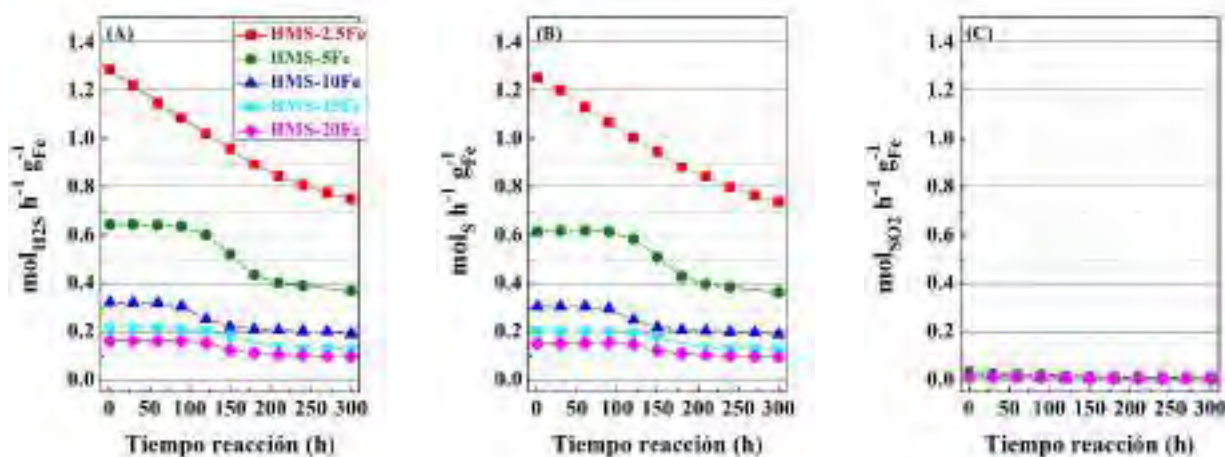
Los ensayos catalíticos se realizaron a presión atmosférica en un reactor tubular de lecho fijo. La cantidad empleada para cada catalizador oscila entre 0.10 y 0.20 g. Los ensayos catalíticos se realizaron entre 160 °C y 180 °C, empleando como alimentación una corriente de H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/He con una relación molar 1/1/4/94. El análisis de reactivos y productos se realizó con un cromatógrafo en línea equipado con dos columnas cromatográficas: Molecular Sieve 5A y Porapak T.

### 3. Resultados y discusión

Los difractogramas de rayos X apenas muestran picos de difracción incluso en los catalizadores con un mayor contenido en Fe. Este hecho sugiere que las especies de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encuentran altamente dispersas en la

superficie de las mesoesferas huecas de sílice. Este hecho queda confirmado por los datos de microscopía de transmisión. El análisis de las propiedades texturales reportó que estos catalizadores presentan tanto microporosidad como mesoporosidad. La incorporación de especies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  produce un descenso de la superficie específica así como del volumen de poro debido al bloqueo parcial de los micro- and mesoporos por las especies de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La evaluación de los moles de  $\text{H}_2\text{S}$  convertidos por unidad de tiempo y gramos de Fe revelan que los centros más activos son aquellos que presenta el catalizador con un menor contenido en Fe, aunque también son más susceptibles a sufrir procesos de desactivación a lo largo del tiempo de reacción. En cambio, los catalizadores que tienen una mayor cantidad de Fe, sus centros son menos activos, aunque son menos susceptibles a la desactivación. En todos los casos, los catalizadores son altamente selectivos a azufre elemental. La comparación de diversos soportes indica que aquellos catalizadores de Fe soportados en mesoesferas porosas de sílice son más activas que los catalizadores soportados en una sílice mesoporosa tipo (SBA-15) o una sílice comercial.



**Figura 1.**  $\text{H}_2\text{S}$  convertido (A), azufre (B) y  $\text{SO}_2$  obtenido (C) en la oxidación selectiva de  $\text{H}_2\text{S}$  a S elemental. Condiciones catalíticas: 0.1 g de catalizador; flujo total ( $130 \text{ mL min}^{-1}$ ); tiempo de reacción (300 min); temperatura reacción ( $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ); relación molar ( $\text{H}_2\text{S}/\text{aire}/\text{He}$  1.2/5.0/93.8).

#### 4. Conclusiones

Los resultados catalíticos revelan que los catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y dispersados en mesoesferas huecas de sílices han sido altamente activas y selectivas hacia azufre elemental en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. Los catalizadores son susceptibles a procesos de desactivación como consecuencia de la fuerte adsorción de productos de reacción en la superficie del catalizador. El aumento de la temperatura de reacción minimiza la desactivación, aunque aumenta la selectividad hacia  $\text{SO}_2$ .

#### Referencias

1. B.G. Goar, Oil Gas J. 34 (1975) 96-98.
2. P.F.M.T. van Nesselrooy, J.A. Lagas. Catal. Today 16 (1993) 263-271.
3. X. Zhang, Y. Tang, J. Da, H. Zhengping. ACS Catal. 5 (2015) 1053-1067.
4. A. Reyes-Carmona, M.D. Soriano, J.M.L. Nieto, D.J. Jones, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón. Catal. Today. 210 (2013) 117-123.
5. J.A. Cecilia, E. Vilarrasa-García, C. García-Sancho, R.M.A. Saboya, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., E. Rodríguez-Castellón. Int. J. Greenhouse Gas Control 52 (2016) 344-356.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.037

## Estudio *operando* DRIFTS de la separación CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> sobre materiales SAPO-34: efecto de la relación Si/Al/P

M. Romero, J. C. Navarro\*, L. F. Bobadilla, S. Ivanova, M. I. Domínguez, F. Romero Sarria, M.A. Centeno, J. A. Odriozola

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica – Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC- Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla, España.

\*Autor principal: [jnavarro12@us.es](mailto:jnavarro12@us.es)

### 1. Introducción

El biogás se presenta como una fuente de energía renovable muy atractiva para alcanzar un desarrollo sostenible, siendo sus principales componentes CH<sub>4</sub> (50-80%) y CO<sub>2</sub> (20-50%), pudiendo presentar, además, ciertas impurezas (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO o H<sub>2</sub>S), dependiendo del tipo de residuo del que se ha obtenido [1]. Desde un punto de vista energético, el biogás debe ser purificado para la obtención de CH<sub>4</sub> puro, el cual puede ser empleado como combustible, gracias a su elevado poder calorífico. Son diversas las técnicas disponibles para la purificación del biogás, pero la utilización de membranas que permiten una separación selectiva CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> destaca por ser el método más eficiente y económico. Los silicoaluminofosfatos (SAPO's) son derivados zeolíticos y, dentro de esta familia, el SAPO-34 ha mostrado ser altamente selectivo en la separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, gracias al efecto tamiz que presentan sus cavidades [2].

Para desarrollar membranas basadas en SAPO-34 que mejoren la eficiencia de separación, es preciso conocer como interaccionan CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en las cavidades del material durante el proceso, por lo que el empleo de técnicas *in situ/operando* es crucial para conocer dicho comportamiento.

Este trabajo se ha focalizado en la preparación de dos materiales SAPO-34 con relaciones Si/Al/P y agentes directores de estructura (ADE) diferentes y en el estudio mediante *operando* DRIFTS de sus interacciones con una mezcla CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

### 2. Experimental

Haciendo uso del método hidrotermal, se prepararon dos zeotipos SAPO-34, a partir de geles de síntesis con las siguientes composiciones molares:

**Muestra S1:** 1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2.0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0.6 SiO<sub>2</sub>: 4 TEAOH:75H<sub>2</sub>O

**Muestra S2:**1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0.3 SiO<sub>2</sub>: 1 TEAOH: 1.6 DPA: 77H<sub>2</sub>O

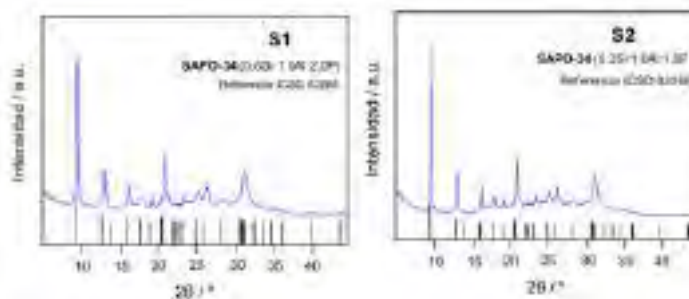
siendo para la muestra S1 el agente director de estructura (ADE) hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), mientras que para la muestra S2 es una combinación de ADE: TEAOH y dipropilamina (DPA) [3].

### 3. Resultados y discusión

En los difractogramas de los materiales preparados (Fig. 1), se observan los picos característicos de la estructura chabacita típica del SAPO-34. Además, la anchura de los picos de difracción es parecida, lo que sugiere un tamaño de cristal semejante. Esto concuerda con el tamaño promedio de cristal estimado a partir de las micrografías SEM para ambos materiales, 0.6 μm para S1 y 1 μm para S2. En la Tabla 1, se recogen los resultados obtenidos de la caracterización de ambas muestras.

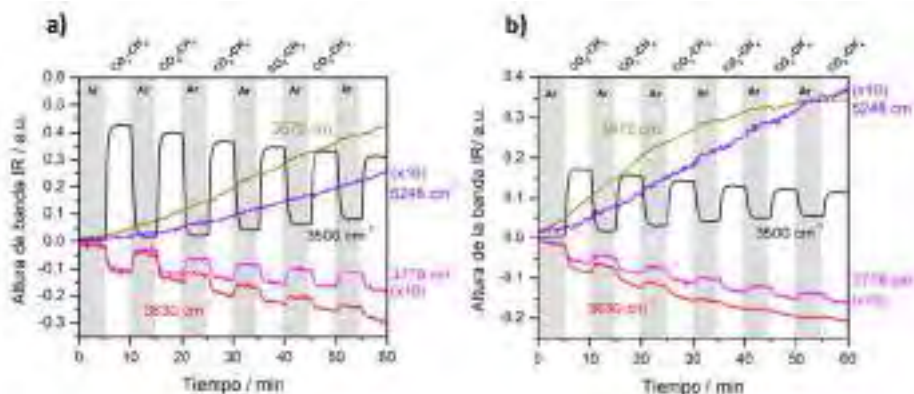
**Tabla 1.** Composición química, tamaño de cristal,  $S_{BET}$  y capacidad de adsorción de  $CO_2$  para S1 y S2.

Muestra (Al/E)	S1 (TEAOH)	S2 (TEAOH/DPA)
Rel. molar gal $SiO_2:Al_2O_3:P_2O_5$	0.6:1.00:2.00	0.3:1.00:1.00
Composición Crista (XRF)	$(Si_{0.6}Al_{1.0}P_{2.0})O_4$	$(Si_{0.3}Al_{1.0}P_{1.0})O_4$
Tamaño (nm)	34	1
$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	511	567
Adsorción $CO_2$ ( $mmol g^{-1}$ )	4.5	4.3



**Figura 1.** Difractogramas de las muestras S1 y S2.

En la figura 2, se representa la evolución en función del tiempo de la intensidad de las bandas IR más características durante los 6 ciclos de adsorción/desorción que se llevaron a cabo. Al comparar ambas muestras, se observa claramente que la muestra S2 pierde eficiencia más rápidamente que la S1, debido a la presencia de agua, ya que las bandas a  $3670$  y  $5248\text{ cm}^{-1}$  crecen más rápidamente. Además, la banda a  $3500\text{ cm}^{-1}$  crece mucho más en S1, indicando una capacidad de adsorción de  $CO_2$  superior, en concordancia con los datos resumidos en la tabla 1. Durante los ciclos de adsorción/desorción, las bandas a  $3630$  y  $3776\text{ cm}^{-1}$  desaparecen en presencia de  $CO_2$  y aparecen en la etapa de desorción, indicando que el  $CO_2$  está interactuando con los grupos OH de los silanoles terminales y los Si-OH-Al. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de agua adsorbida, estos hidroxilos van perdiendo su capacidad de regeneración, siendo más significativo en la muestra S2.



**Figura 2.** Evolución temporal de las bandas IR más características de las especies que interactúan con el  $CO_2$  y el agua, durante los ciclos de adsorción en flujo de  $100\text{ mL min}^{-1}$  de  $CH_4/CO_2/Ar$  (5.4/3.6/91) y desorción en flujo de  $100\text{ mL min}^{-1}$  de Ar para las muestras a) S1 (0.6Si:1.0Al:2.0P) y b) S2 (0.3Si:1.0Al:1.0P)

#### 4. Conclusiones

Mediante *operando* DRIFTS se estudió el efecto de la composición en la capacidad de separación de  $CO_2$  y  $CH_4$ , observándose que la presencia de pequeñas trazas de agua es suficiente para bloquear los centros ácidos del SAPO-34, con los que interactúa el  $CO_2$ , y el proceso de separación pierde eficiencia. Sin embargo, se demostró que la presencia de mayor contenido en Si y P en la composición, hace más tolerable el sistema a la presencia de agua. Desde un punto de vista industrial, este resultado es muy atractivo, ya que se puede optimizar la composición del SAPO-34 para trabajar en condiciones reales de operación.

#### Referencias

- [1] P.M. Christy, L.R. Gopinath, D. Divya, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 20 (2001) 537.
- [2] E.W. Ping, R. Zhou, H.H. Funke, J.L. Falconer, R.D. Noble, *J. Membrane Sci.* 415 (2012) 770
- [3] L. Bai et al. *Micropor. Mesopor. Mater.* 241 (2017) 392

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.038

## Estudio del efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales, químicas y catalíticas de los catalizadores Pd/HAP. Aplicación en la oxidación de metano.

Z. Boukha\*, A. Choya, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca

Grupo de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Leioa, España

\* *zouhair.boukha@ehu.es*

### 1. Introducción

El gas natural como combustible presenta una alternativa importante para el reemplazo y la diversificación de las fuentes convencionales de energía. En efecto, debido a su alto poder calorífico se emplea en gran medida en los generadores de calor. Sin embargo, su combustión directa genera contaminantes perjudiciales para el medio ambiente. Por ejemplo, son bien conocidos los problemas que plantea la emisión de una fracción inquemada de metano que requiere altas temperaturas para su eliminación.

Los catalizadores basados en metales nobles se han utilizado ampliamente en la oxidación catalítica de metano por su alta actividad específica. No obstante, el empleo de bajos contenidos de los mismos implica la preparación de sistemas con alta dispersión del metal y que ofrecen una resistencia de la fase activa a la sinterización bajo las condiciones severas de la reacción [1]. De hecho, se probaron una variedad de soportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , zeolita, etc.) donde el objetivo fundamental era la obtención de una alta dispersión del metal y que proporcionan una fuerte interacción metal/soporte (SMSI). En este sentido, la aplicación de la hidroxiapatita (HAP) como soporte catalítico ha sido de gran interés debido a sus ventajas, como la interacción y el efecto sinérgico que puede formar con la fase activa. También, existen datos de la bibliografía acerca de la aplicación de catalizadores de metales nobles y metales de transición soportados sobre HAP en los procesos de valorización de los recursos naturales y la descontaminación de las corrientes gaseosas, que apuntan a las propiedades catalíticas prometedoras de la HAP con un amplio margen de mejora [1,2].

En este trabajo se propone el estudio del efecto de la calcinación de los catalizadores Pd/HAP sobre sus propiedades estructurales, químicas y catalíticas en la oxidación de metano.

### 2. Experimental

La síntesis de hidroxiapatita (HAP) se ha llevado a cabo por precipitación en medio básico, partiendo de disoluciones de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (0,6 M) y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1 M). En condiciones de pH entre 10-11, la mezcla se ha calentado durante 16 h a 85 °C, con objeto de activar la reacción química. Posteriormente, la HAP precipitada se ha lavado con agua destilada hasta pH neutro, secado a 110 °C y calcinado a 500 °C durante 4 h. Los catalizadores Pd(0.5)/HAP se han preparado mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Concluida la etapa de impregnación, las muestras se han secado a 110 °C, durante 12 h, y se han calcinado durante 4h a 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C, respectivamente.

Los catalizadores se caracterizaron por BET, FTIR, DRX, UV-Visible, TEM, XPS, TPR, TPD- $\text{NH}_3$ , TPD- $\text{CO}_2$  y quimisorción de  $\text{H}_2$ . La oxidación catalítica de metano se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo funcionando a presión atmosférica, con una GHSV = 12.000  $\text{h}^{-1}$  (1% de  $\text{CH}_4$  en aire), a temperaturas comprendidas entre 200 y 500°C. Los productos de la reacción se analizaron con un cromatógrafo de gases.

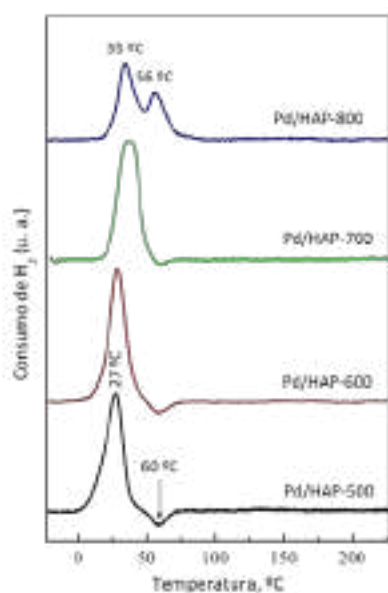
### 3. Resultados y discusión



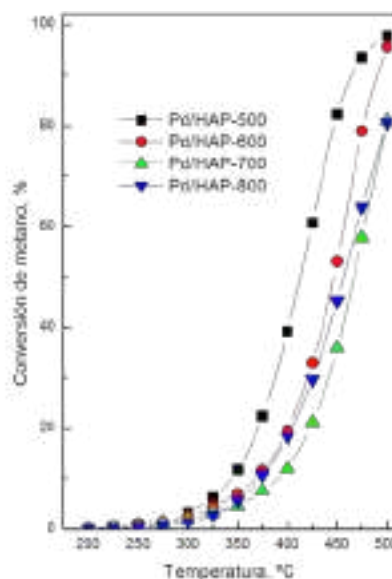
La Tabla 1 recoge datos de las propiedades texturales, los tamaños de las partículas de Pd y los valores de actividad para los catalizadores preparados. A medida que se incrementa la temperatura de calcinación se incrementa drásticamente el tamaño de las partículas de Pd depositadas; lo que sugiere cambios en la distribución y la naturaleza estructural de las mismas. Como se aprecia en la Figura 1 el perfil de de la reducción de la muestra Pd/HAP-500 muestra un pico de reducción a 27 °C y otro pico negativo a 60 °C. El primero se ha atribuido a la reducción de los cristalitas de PdO<sub>x</sub> mientras que el segundo es típico de la descomposición de los hidruros de paladio formados a bajas temperaturas. El perfil de la muestra Pd/HAP-800, sin embargo, se caracteriza por la presencia de una especie reducible adicional a 56 °C. La Figura 2 y la Tabla 1 resumen los resultados de la actividad. La actividad de los diferentes catalizadores se ha determinado a partir de la curvas de ignición. En orden decreciente de actividad los catalizadores pueden clasificarse de la siguiente forma: Pd/HAP-500 > Pd/HAP-600 > Pd/HAP-700 > Pd/HAP-800 (Tabla 1). Una comparación de las prestaciones de los catalizadores Pd/HAP con otros sistemas (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), reportados en la bibliografía [3], demuestra una superioridad de los primeros.

**Tabla 1.** Datos de caracterización y la actividad catalítica de los catalizadores Pd/HAP en la oxidación de metano

Catalizador	BET			TEM		Oxidación de metano	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	d <sub>Pd</sub> (nm)	D <sub>Pd</sub> (%)	T <sub>50</sub> (°C)	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
HAP	52	0,45	30	-	-	-	-
Pd/HAP-500	54	0,38	26,3	7,8	19,6	413	76,5
Pd/HAP-600	41	0,28	25,3	9,3	15,7	446	61
Pd/HAP-700	23	0,13	25,9	11,4	12,3	456	72,7
Pd/HAP-800	13	0,05	19,4	13,6	10,3	466	78,8



**Figura 1.** Perfiles H<sub>2</sub>-TPR para los catalizadores Pd/HAP.



**Figura 2.** Curvas de ignición de la oxidación de metano sobre los catalizadores Pd/HAP

#### 4. Conclusiones

Una correlación entre el comportamiento catalítico y las propiedades del sistema estudiado ha mostrado que la temperatura de calcinación afecta tanto el tamaño de las partículas de Pd depositadas así como su estado de oxidación. Estos últimos son factores determinantes en su actividad. Se ha concluido también que el sistema Pd/HAP tiene un elevado potencial y puede constituir una alternativa a los sistemas convencionales.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero para este trabajo proporcionado por el Ministerio español de Economía y Competitividad (CTQ2015-73219-JIN (AEI/FEDER/UE) y CTQ2016-80253-R) y el Gobierno del País Vasco (GIC IT-657-13).

#### Referencias

1. Z. Boukha, M. Kacimi, M.F.R. Pereira, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, M. Ziyad. Appl. Catal. A. 317 (2007) 299-309.
2. Z. Boukha, J. González-Prior, B.d. Rivas, J.R. González-Velasco, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz. Appl. Catal. B. 190 (2016) 125-136.
3. H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, Catal. Today 35 (1997) 197-202.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.039

## CONVERSION DE GLUCOSA EN ACIDO LEVULINICO SOBRE CATALIZADORES FUNCIONALIZADOS DE CARBON EN PRESENCIA DE CLORURO CÁLCICO.

**Charf Eddine Bounoukta**<sup>1,2\*</sup>, **Fatima Ammari**<sup>2</sup>, **Svetlana Ivanova**<sup>1</sup>, **Miguel Angel Centeno**<sup>1</sup>, **Jose Antonio Odriozola**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla Centro Mixto CSIC/Universidad de Sevilla, Departamento de Química Inorgánica, Avda. Américo Vespucio, 49. 41092, Sevilla, España

<sup>2</sup> Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques LGPC/Departamento de ingeniería y procesos químicos/Universidad FERHAT ABBAS SETIF-1, SETIF, Argelia.

\*Autor principal: charfeddinebounoukta@gmail.com

### 1. Introducción

La glucosa es el monosacárido más abundante, disponible y barato que puede ser usado para reacciones de biorefinería [1]. Con sus cinco grupos hidroxilo y un grupo aldehído, el monómero de la celulosa es una materia prima importante para sintetizar diversos productos químicos de alto valor añadido como el furfural, el hidroximetilfurfural (HMF), el ácido fórmico (FA) o el ácido levulínico (LA) [2]. La síntesis de algunos de estos productos incluye reacciones “en cascada” donde cualquier cambio de condiciones experimentales, catalizadores y/o aditivos provoca un cambio drástico de la selectividad hacia el producto deseado. Un ejemplo es la síntesis del LA que incluye, en primer lugar, la deshidratación de la glucosa a HMF como producto intermedio y su rápida rehidratación en presencia de un catalizador ácido a una temperatura relativamente alta. Este proceso sufre la formación de subproductos, tales como huminas y otros polímeros solubles/insolubles, que disminuyen el rendimiento de la reacción y provocan la desactivación del catalizador [3]. Por lo tanto, el principal desafío de esta reacción es encontrar catalizadores muy selectivos que no permiten la formación de productos no deseados manteniendo una alta selectividad para LA.

En este estudio, se ha desarrollado una serie de catalizadores basados en carbón activado comercial DARCO (AC) funcionalizados con agentes que contienen grupos sulfónicos (sitios ácidos de Brønsted) tales como ácido sulfúrico, sulfalínico y p-toluensulfónico (PTSA) (ACS, ACS-B, y AC-PTSA respectivamente). Esas muestras se utilizaron como catalizadores para la deshidratación de la glucosa, usando metil isobutilcetona (MIBK) como co-solvente orgánico en una fase agua / orgánica continua y cloruro de calcio como aditivo. Este último aumenta el coeficiente de reparto de los anómeros  $\alpha$ , y  $\beta$ , D-glucopiranososa en medios acuosos para mejorar el rendimiento final en productos de alto valor añadido [4].

### 2. Experimental

#### 2.1. Funcionalización del carbón activo

2 g de carbón activo comercial (DARCO, denominado como AC) se funcionaliza con 20 ml de ácido sulfúrico concentrado durante 6 h en reflujo a 150°C. El carbón resultante se lava abundantemente con agua y se seca a 80°C durante 24 h. La muestra obtenida se nombró (ACS).

Para la funcionalización con grupos bencensulfónicos (muestra ACS-B), se utiliza el ácido 4-diazobencensulfónico previamente preparado. Para ello 2,5 g de ácido sulfanílico disuelto en HCl (1M) se hace reaccionar con NaNO<sub>2</sub> lentamente en un baño de hielo (3-5 °C). En una hora el precipitado blanco obtenido se filtra y lava con agua destilada. El sólido obtenido se re-disuelve en 150 ml de 0.05MHCl y tras enfriar (3-5°C) se añade el carbón activo por 3 horas en agitación. El sólido resultante se lava con agua destilada y se seca a 80°C durante 24 horas.

Por la modificación del AC con el ácido para-toluensulfónico (AC-PTSA) se reacciona 1 g de carbón activo con una disolución acuosa de PTSA de concentración 0,5M durante un día bajo agitación. Después, el agua se evapora a presión reducida en rotavapor y finalmente se seca en la estufa a temperatura 110°C durante 12 horas.

## 2.2. Reacción catalítica

La reacción de deshidratación se lleva a cabo en un reactor tipo «batch». Una mezcla de 40 mg de catalizador homogenizado con 1 mmol de glucosa se añade a una disolución bifásica (1.5 ml de agua destilada + 3,5 de MIBK) que contiene 1 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y la mezcla se calienta a  $175^\circ\text{C}$  durante dos horas. Tras la reacción la mezcla de reacción se filtra y las fases acuosa y orgánica se analizan en un HPLC equipado con un detector RI (Varian 360-LC) y una columna Hi-Plex H ( $300 \times 7,7$  mm) a  $40^\circ\text{C}$ , usando una  $0,005\text{ M H}_2\text{SO}_4$  como fase móvil. Los resultados se presentan en términos de rendimientos a LA y HMF.

## 3. Resultados y discusión

Las propiedades texturales de los carbones funcionalizados se muestran en tabla 1. De acuerdo con la

**Tabla 1: Propiedades superficiales de los catalizadores de carbón activo funcionalizado**

Muestra	Volumen ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Tamaño de poro promedio (nm)
AC	0,368	928	4,6
ACS	0,577	959	6,4
ACS-B	0,320	532	6,7
AC-PTSA	0,125	79	14,7

### 3.2. Deshidratación catalítica de glucosa a ácido levulínico

Entre toda la serie de carbones funcionalizados generados, el AC-PTSA muestra el mejor rendimiento en ácido levulinic en presencia de  $\text{CaCl}_2$  como aditivo (Figura 1). Teniendo en cuenta que se ha añadido cantidades idénticas de aditivo, la variación en rendimiento de LA puede considerarse una consecuencia de la cantidad y fuerza de los sitios ácidos de Brönsted presentes tras la funcionalización. Por otra parte, la mesoporosidad del material también debe considerarse como un factor influyente, dado que se ha encontrado una relación entre el mayor tamaño de poro promedio del material y el mayor rendimiento a ácido levulínico.

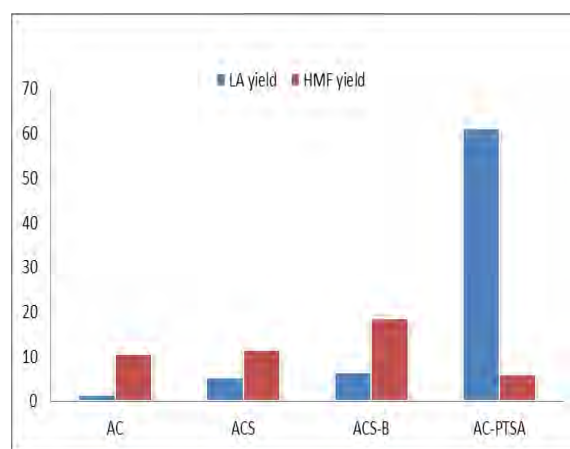
## 4. Conclusiones

La introducción de los grupos funcionales mejora el rendimiento hacia ácido levulínico del carbón activo. Las prestaciones catalíticas se ven influenciadas por en presencia del aditivo, por la cantidad y fuerza de los sitios ácidos de Brönsted y por la porosidad del material carbonoso.

## Referencias

- [1] G P. Perez, A. Mukherjee, M-J Dumont. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 70 (2019), P 1-34.
- [2] H. Xin, T. Zhang, W. Li, M. Su, S Li, Q Shao, L. Ma. RSC Adv., 7 (2017), p 41546–41551.
- [3] W. Weiqi, W. Shubin. Fuel 225 (2018), p 311–321
- [4] C. García-Sancho, I. Fúnez-Núñez, R. MorenoTost, J. Santamaría-González, E. Pérez-Inestros, J.L.G. Fierro, P. Maireles-Torres.

IUPAC, todos los sólidos se pueden clasificar como mesoporosos con un tamaño de poro promedio superior a 2nm. Todos los tratamientos de funcionalización aumentan el tamaño promedio de los poros. El uso de ácido sulfanílico y p-toluensulfónico provoca, además, una pérdida importante de superficie específica y volumen de poro. Este efecto podría deberse al mayor tamaño de estos grupos funcionales ( $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$  y  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ , muestras ACS-B y AC-PTSA respectivamente) mucho más voluminosos que los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ , y que puede conducir al bloqueo de la porosidad.



**Figura 1.** Rendimiento a LA y HMF de los carbones funcionalizados ( $175^\circ\text{C}$ , 2h)

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.040

**Use of Nanocatalysts with low environmental impact in the synthesis of xanthenes derivatives.****Fatemeh Rajabi<sup>1</sup>, Mohammad Abdollahi<sup>1</sup>, Elham Sadat Diarjani<sup>2</sup>, Mikhail G. Osmolowsky<sup>3</sup>, Olga M. Osmolovskaya<sup>3</sup>, Paulette Gómez<sup>4</sup>, Alain R. Puente – Santiago<sup>4</sup>, Alina M. Balu<sup>4</sup>, Rafael Luque<sup>4\*</sup>**<sup>1</sup> Department of Science, Payame Noor University, P. O. Box: 19395-4697, Tehran 19569, Iran<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Guilan, P.O. Box 1914, Rasht, Iran<sup>3</sup> Institute of Chemistry, Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia<sup>4</sup> Department of Organic Chemistry, University of Cordoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, E14014 Cordoba, Spain; q62alsor@uco.es

\*Corresponding: q62alsor@uco.es

**1. Introduction**

Nowadays, the catalysis is considered a remarkable field in chemistry. Due to the needs of choose environmental friendly catalysts to reduces cost issues of the chemical industry<sup>1</sup>, the selection of green catalysts has become a key challenge in the modern society. Nanocatalysis is recently an emerging field in catalytic organic transformations.

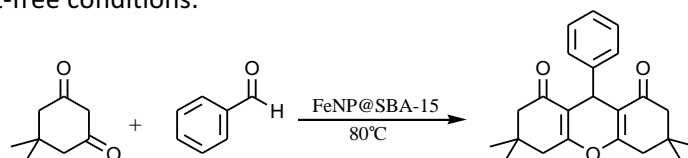
Xanthene's heterocycles and derivatives are a class of natural compounds, which have various important biological activities such as anti-depressants and antimalarial agents<sup>2</sup>, anti-inflammatory<sup>3</sup>, antiviral<sup>4</sup> among others.

Exist several strategies have been reported for synthesis of xanthenes and their derivatives including intra molecular phenyl-carbonyl coupling reactions<sup>5</sup>, trapping of benzynes by phenols<sup>6</sup> and others.

The xanthene synthesis is catalyzed by many alternative catalysts for example NaHSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>7</sup>, silica sulfuric acid<sup>8</sup>, amberlyst-15<sup>9</sup> among others.

However, have disadvantages such as the use of expensive or toxic reagents/catalysts/organic solvents, and prolonged reaction times. To overcome the mentioned drawbacks, the development of efficient, practical and environmentally benign protocols for the synthesis of xanthenes and their derivatives represent a promising strategy.

Previous research, we report an evaluation of the ability of supported iron nanoparticles on SBA-15 (FeNP@SBA-15) to give active, stable and recyclable heterogeneous catalysts for the synthesis of 1,8-dioxooctahydroxanthene and their derivatives through multi component reaction of dimedone and aromatic aldehydes under solvent-free conditions.



**Scheme 1. Schematic illustration of the multicomponent reaction of dimedone and aromatic aldehydes catalyzed by FeNP@SBA-15 under solvent - free conditions**

**2. Experimental***Synthesis of Supported Iron Oxide Nanoparticles on SBA-15 Supports*

Salicylaldehyde (2 mmol, 0.244 g) was added to a suspension of the aminopropyl-functionalised SBA-15 materials (2.35 g, NH<sub>2</sub> loading 0.85 mmol/g<sub>1</sub>) in an excess of absolute MeOH. The mixture colour became yellow by imine formation. Fe(NO)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, (1 mmol), was added to the mixture after 6 h, and the mixture was



slightly heated for 24 h, when a dark red colour was observed due to the formation of the metal oxide nanoparticles on the SBA-15. The resulting solid was filtered and washed with MeOH and water several times until the washings were sufficiently colourless. The solid product was fully dried in an oven at 80°C overnight.

#### *Preparation of 1,8-dioxo-octahydroxanthenes*

A mixture of dimedone (10 mmol), aldehyde (5mmol) and supported FeNP@SBA-15 (0.165g, 0.5 mol%) was stirred at 80 °C for the appropriate times. The completion of the reaction was monitored by TLC. After completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature, and the reaction mixture was dissolved in dichloromethane (50 mL) and the mixture and the suspended solution was filtered. The supported catalyst (filtrate) was washed with hot ethyl acetate, dried and reused for the next run. The dichloromethane solution was concentrated and the resulting solid product was purified by crystallization in ethanol. All of the products are known and were characterized by NMR.

### 3. Results and Discussion

According to the results obtained, it was found that the optimal conditions for the operation of the catalyst were 0.1 mol%, at 80 °C, with reaction times of 30 minutes for the synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthene. It is reported that the reaction is affected by the nature of the substituent of the aromatic chain of the benzaldehydes, since the electron donor groups improve the efficiency and yield of the synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthene. Regarding the reusability of the FeNP @ SBA-15 catalyst, they can be recycled and reused in 12 cycles without significant loss of catalytic activity.

### 4. Conclusions

We have developed a highly efficient and environmentally friendly protocol for the synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthenes from aromatic aldehydes and dimedone by using supported iron oxide nanocatalyst under solvent-free conditions. The supported iron nanocatalyst has been recovered by using simple filtration and reused for twelve consecutive runs without any loss of its catalytic activity. Efficiency, generality, less reaction time, high yields, low catalyst loading, simplicity and easy work-up procedure as well as the benefits of neat reaction conditions are promising points for the presented methodology.

### References

1. Olivon, K., & Sarrazin, F. (2013). Heterogeneous reaction with solid catalyst in droplet-flow microfluidic device. *Chemical Engineering Journal*, 227, 97–10
2. Chibale K, Visser M, Schalkwyk DV, Smith PJ, Saravanamuthu A, Fairlamb A H (2003) *Tetrahedron* 59:2289-2296
3. Poupelin JP, Saint-Rut G, Fussard-Blanpin O, Narcisse G, Uchida-Ernouf G, Lakroix R (1978) *Eur J Med Chem* 13: 67-71
4. Limsuwan S, Trip E N, Kouwen T R H M, Piersma S, Hiranrat A, Mahabusarakam W, Voravuthikunchai S P, Van Dijk J M, Kayser O (2009) *Phytomedicine* 16: 645-651
5. Kuo CW, Fang JM (2001) *Synth Commun* 31:877-892
6. Knight D W, Little P B (2001) *J Chem Soc Perkin Trans 1*:1771
7. Das B, Thirupathi P, Mahender I, Reddy KR, Ravikanth B, Nagarapu L (2007) *Catal Commun* 8:535-538
8. Seyyedhamzeh M, Mirzaei P, Bazgir A (2008) *Dyes Pigm* 76: 836-839
9. Das B, Thirupathi P, Mahender I, Reddy VS, Rao YK (2006) *J Mol Catal A: Chem* 247:233-239

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.041

## Continuous flow cascade reactions of nitriles and carbonyl-containing compounds promoted by Pt-modified titania catalysts

Cevher Altuğ,<sup>a, b</sup> Mario J. Muñoz-Batista,<sup>b</sup> Daily Rodríguez-Padrón,<sup>b</sup> Alina M. Balu,<sup>b</sup> Antonio A. Romero,<sup>b</sup> Rafael Luque.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Bolu Abant Izzet Baysal University, 14030 Bolu-Turkey

<sup>b</sup>Departamento de Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España.

\*Autor Principal: R.L.: rafael.luque@uco.es

### 1. Introduction

Biomass valorization towards chemicals, added value compounds and fuels represent an attractive and challenging option for the chemical industry. Carbonyl containing molecules play an important role, from simple living organisms to complex metabolites, and can be found in most biomass derivatives. The reduction of carbonyl compounds to amines is an indispensable tool available to synthetic organic chemists.

A variety of useful methods have been used for the conversion of carbonyls to amines in the presence of transition metal catalysts and ammonia as a nitrogen containing molecule, under batch conditions for years. From an environmental and industrial point of view, *in situ* reduction of nitriles and further reaction with carbonyl compounds is a valuable synthetic transformation for amines preparation.

In particular, titania based catalysts possess great potential due to their inherent good properties including low cost, wide availability, and significant stability. In this work, a Pt-modified titania based catalyst, with low platinum loading, was prepared employing a simple deposition strategy. The designed system was successfully utilized in the synthesis of amines employing several carbonyl containing molecules (such as levulinic acid and benzaldehyde derivatives) and nitriles. [1]

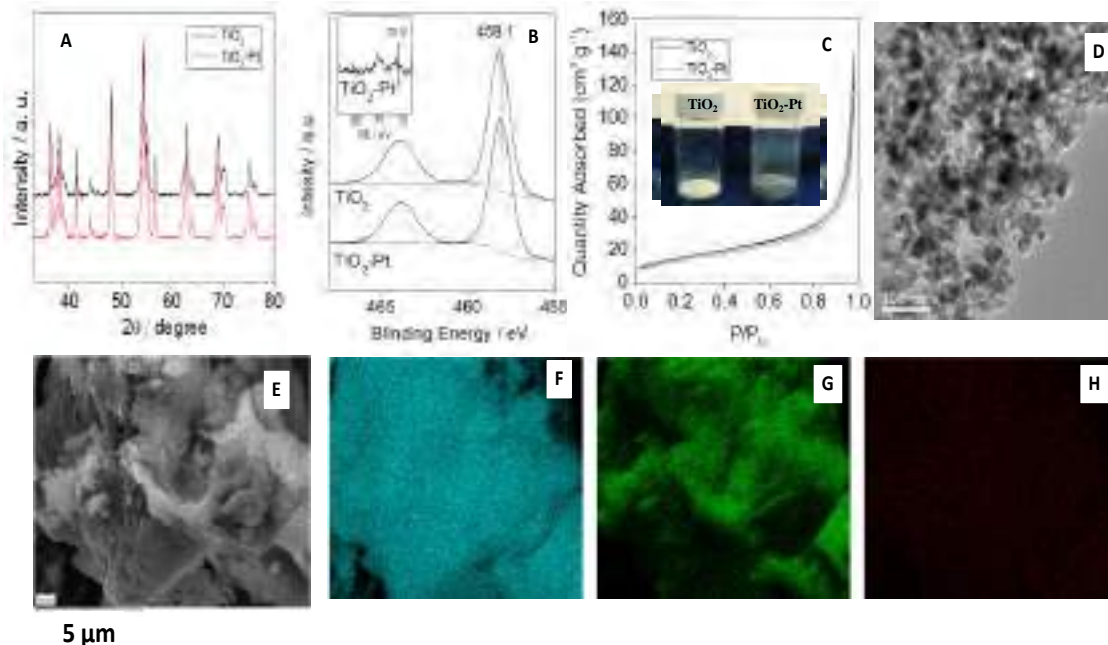
### 2. Experimental

A simple protocol was used to deposit metallic Pt on the surface of commercial TiO<sub>2</sub> (P25, Evonik). Pt was introduced using a chemical deposition method using a H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Aldrich) solution. The proper amount of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> was added to a previously prepared suspension of P25 in deionized water (1 mg mL<sup>-1</sup>) to reach a theoretical 1 wt.% Pt in the final material. After 30 min under an inert gas atmosphere, the reduction was carried out using a NaBH<sub>4</sub> (Aldrich) aqueous solution (Pt/NaBH<sub>4</sub> molar ratio 1/5). The solid was rinsed 2 times with deionized water, filtered and dried at 80 °C for 12 h.

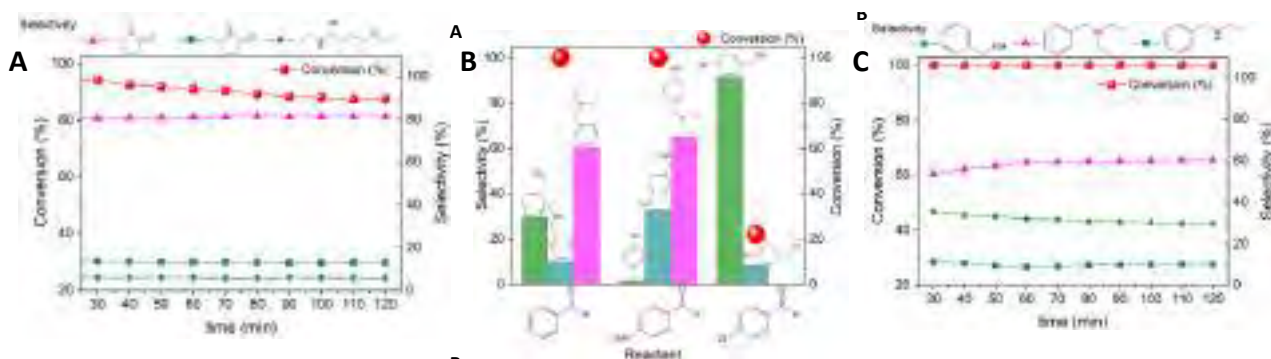
### 3. Results and discussion

The successful functionalization of commercial TiO<sub>2</sub>, as well as the influence of the synthetic procedure on the original titania structure were investigated by several techniques, including XRD, XPS, N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurements, TEM and SEM analyses. (Figure 1) The catalytic performance and versatility of the prepared TiO<sub>2</sub>-Pt catalyst was evaluated in several hydrogenation reactions, including the conversion of levulinic acid, benzaldehyde, *p*-chloro-benzaldehyde and *p*-nitro-benzaldehyde to nitrogen-containing compounds under continuous flow conditions. Blank reactions were performed, using P25 titania and in absence of the catalyst, revealing the critical role of an effective catalytic system for the successful reactions progress in all the cases. Figure 2 displays detailed information about the catalytic behavior of TiO<sub>2</sub>-Pt

catalytic system in the aforementioned reactions. Acetonitrile was employed as both, solvent and reagent, giving rise to ethylamine, ethanimine and ammonia by hydrogenation. (Figure 2)



**Figure 1.** (A) XRD patterns, (B) XPS spectra and (C) N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms of the pure TiO<sub>2</sub> and the TiO<sub>2</sub>-Pt sample. (D) TEM view of the TiO<sub>2</sub>-Pt. (E) SEM view of the TiO<sub>2</sub>-Pt and EDX elemental analysis for (F) Ti, (G) O and (H) Pt.



**Figure 2.** (A) Catalytic performance of TiO<sub>2</sub>-Pt for the conversion of levulinic acid to nitrogen-containing compounds. Reaction conditions: 0.3 M levulinic acid solution in acetonitrile, 0.1 g of catalyst, T=90 °C, P=50 bar, Flow=0.3 mL/min, (B) Catalytic performance of Pt/P25 nanocatalyst in the conversion of benzaldehyde, *p*-chlorobenzaldehyde and *p*-nitrobenzaldehyde to nitrogen-containing compounds. Reaction conditions: 0.3 M reactant solution in acetonitrile, 0.1 g of catalyst, T=90 °C, P=50 bar, Flow=0.3 mL/min. (C) Catalytic activity Pt/P25 catalyst in the conversion of benzaldehyde during 90 min of reaction.

#### 4. Conclusions

An active and stable catalytic system based on platinum-modified titania was prepared by a simple deposition method from commercial P25 titania. Effective incorporation of platinum without compromising TiO<sub>2</sub> original characteristics was achieved for a 1 wt.% Pt loading material. The use of different nitriles and carbonyl compounds was further explored in order to get more insights into this type of reactions, as well as into the potential of TiO<sub>2</sub>-Pt catalyst.

#### References

C. Altuğ, M. J. Muñoz-Batista, D. Rodríguez-Padrón, Balu, A. M., Romero, A. A., & Luque, R.. *Green Chemistry*, 21 (2019) 300-306.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.042

## Waste eggshells to valuable $\text{Co}_3\text{O}_4$ supported materials for benzene oxidation

Da-Peng Yang<sup>a\*</sup>, Zhanhai Li<sup>b</sup>, Jiale Huang,<sup>b</sup> Qingbiao Li<sup>b</sup>

<sup>a</sup>College of Chemical Engineering and Materials Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, Fujian Province, PR China

<sup>b</sup>Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, PR China.

\*Corresponding author. Tel.: +86-059522900016; fax: +86-059522900016, E-mail address: yangdp@qztc.edu.cn

(D.P.Y)

### 1. Introduction

Transition metal oxides have excellent activity in the catalytic oxidation of benzene, in which it is necessary to find new catalysts which are less costly and environmentally friendly. Herein,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles loaded-eggshell catalysts were synthesized via impregnation method, where the collected waste eggshell is used as an effective hard template and an excellent carrier.

### 2. Experimental

A series of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /eggshell catalysts were synthesized according to different concentrations of cobalt precursor (different  $\text{Co}_3\text{O}_4$  loadings), defined as  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /eggshell-1 (0.25 mol/L),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /eggshell-2 (0.1 mol/L) and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /eggshell-3 (0.05 mol/L) catalysts.

### 3. Results and discussion

$\text{Co}_3\text{O}_4$ /eggshell-2 exhibits the high activity with the temperature required to achieve a benzene conversion of 90% (T90%), which is about 90 °C lower than  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /oyster shell-2, which has calcium carbonate as the main component. After a series of activity comparisons and cost considerations,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /eggshell-2 catalyst was chosen as the best research sample for subsequent work.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /eggshell-2 calcined at 400°C exhibited an excellent catalytic activity, which can be attributed to the special structure of the eggshell and the interaction between calcium carbonate and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . The catalyst synthesized via CTAB pretreated eggshell had a superior catalytic effect, which is mainly due to a larger specific surface area and a stronger interaction.

### 4. Conclusions

Eggshells can be considered as a highly efficient, green biological template that can greatly reduce costs and achieve the catalytic effect of commercial  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with a small amount of active components.

### Acknowledgments

This work was sponsored by the Natural Science Foundation of China (21536010 and 41673088). The Minjiang Scholars Program of Fujian Province and the Tongjiang Scholars Program of Quanzhou City. Natural Science Foundation of Fujian Province (2015J05030). Quanzhou City Science & Technology Program of China (2017G023).



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.043

## Efecto de la fase metálica en fotocatalizadores tipo Ti-MOFs para la degradación de contaminantes emergentes

Virginia Muelas-Ramos\*, Jorge Bedia, J.J. Rodríguez, Carolina Belver

*Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Campus Cantoblanco, Madrid, España*

\* [virginia.muelas@uam.es](mailto:virginia.muelas@uam.es)

### 1. Introducción

A lo largo de los últimos años numerosos materiales se han desarrollado para la purificación de agua debido al gran problema que la contaminación hídrica supone<sup>1</sup>. Entre los catalizadores desarrollados recientemente, los metal organic frameworks (MOFs) se presentan como una gran alternativa para la eliminación de contaminantes, especialmente los denominados contaminantes emergentes, mediante fotocatalisis con luz solar. Los MOFs están constituidos por clusters de iones metálicos, también denominados secondary building units (SBU), que se encuentran enlazados mediante ligandos orgánicos. Existen numerosas combinaciones de estos dos elementos, ya que el número de MOFs ha ido creciendo gracias a su gran versatilidad en sus propiedades lo que les hace buenos materiales para múltiples aplicaciones<sup>2</sup>. En este trabajo se ha realizado la síntesis del NH<sub>2</sub>-MIL-125, debido a los buenos resultados obtenidos anteriormente en el grupo, estudiando el efecto que la incorporación de paladio, platino o plata produce en su comportamiento fotocatalítico.

### 2. Experimental

El NH<sub>2</sub>-MIL-125 se sintetizó mediante síntesis hidrotermal usando un alcóxido de Ti como precursor y el ligando 2-aminotereftálico. El MOF resultante fue lavado sucesivamente y secado a 60°C. Posteriormente se llevó a cabo la impregnación de Pd, Pt o Ag al 1%. La impregnación de Pt y Pd se llevó a cabo mediante reducción con borohidruro sódico, mientras que la plata fue incorporada por fotodeposición. Los materiales resultantes fueron caracterizados mediante diversas técnicas como XRD, isothermas de adsorción y espectroscopia UV-Vis. También se estudió la actividad fotocatalítica, empleando como contaminante emergente el acetaminofeno (paracetamol) con una concentración inicial de 5 mg·L<sup>-1</sup>. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tipo batch situado en un simulador solar utilizando una intensidad de radiación 600 W·m<sup>-2</sup>. La cantidad de contaminante fue analizada mediante cromatografía líquida (HPLC).

### 3. Resultados y discusión

Todos los catalizadores preparados presentaban la misma estructura característica que el NH<sub>2</sub>-MIL-125, los difractogramas de rayos X no mostraban la presencia de ninguna otra fase indicando que la incorporación de los metales no afecta a la cristalinidad del MOF. Sin embargo, la incorporación de Pt y Pd modificó las propiedades texturales del MOF de partida. Como se observa en la Tabla 1, los valores de área BET son considerablemente inferiores debido a la obstrucción de la superficie y porosidad del NH<sub>2</sub>-MIL125. Es de destacar como el catalizador Ag@NH<sub>2</sub>-MIL-125 presenta valores de porosidad y superficie específica muy similares a las del NH<sub>2</sub>-MIL-125. Todos los catalizadores resultan ser principalmente materiales con una estructura microporosa desarrollada por la distribución de las SBU. Los espectros UV-vis permitieron determinar los valores de band gap de cada uno de los catalizadores. En la Tabla 1 se puede observar como este valor no varía mucho, quedando en el rango de 2,56-2,70 eV.

En los ensayos de degradación de acetaminofeno se observó como la incorporación de los metales mejoraba la actividad fotocatalítica (Figura 1). El Pd@NH<sub>2</sub>-MIL-125 presentaba la mejor actividad, alcanzando el 100% de conversión tras dos horas de reacción bajo radiación solar. Aunque los catalizadores basados en Ag y Pt logran también conversiones totales de acetaminofeno, su cinética fue algo mejor mostrando constantes cinéticas 1,5 veces superiores al Pd@NH<sub>2</sub>-MIL-125. Es de destacar que todos los fotocatalizadores preparados

son más activos que el NH<sub>2</sub>-MIL-125. La presencia de nanopartículas metálicas mejora la actividad al favorecer la separación de las cargas fotogeneradas en el catalizador, evitando el indeseado proceso de recombinación. Estos resultados muestran como la modificación de este MOF mediante la incorporación de nanopartículas metálicas mejora la fotodegradación del acetaminofeno bajo radiación solar.

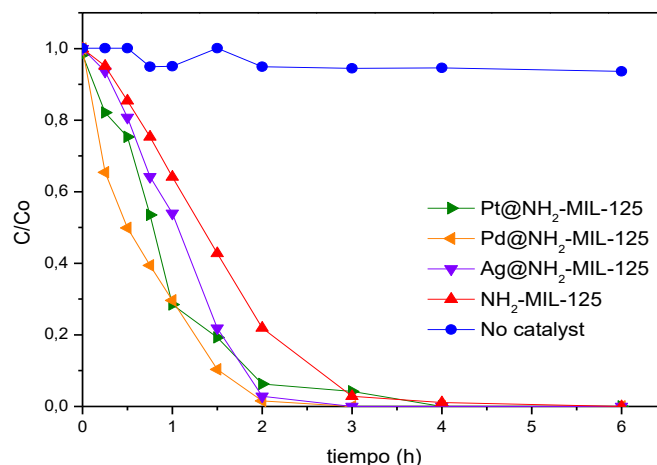


Figura 1. Evaluación de la fotodegradación de acetaminofeno.

Tabla 1. Propiedades texturales y valores de band gap de los catalizadores.

	Porous texture parameters					Band gap
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>MP</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>MP</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	E <sub>g</sub> (eV)
Pt@NH <sub>2</sub> -MIL-125	325	248	77	0,34	0,12	2,56
Pd@NH <sub>2</sub> -MIL-125	701	599	102	0,33	0,50	2,69
Ag@NH <sub>2</sub> -MIL-125	1083	991	92	0,57	0,48	2,70
NH <sub>2</sub> -MIL-125	1109	983	126	0,47	0,59	2,56

#### 4. Conclusiones

Mediante síntesis hidrotermal ha sido posible obtener el NH<sub>2</sub>-MIL-125 para su posterior modificación con metales nobles. La incorporación de los metales no produce cambios en la estructura cristalina del MOF, lográndose satisfactoriamente la impregnación de diversos metales sin que se forme ninguna otra fase cristalina adicional. Todos los MOFs preparados son materiales microporos, si bien la incorporación de Pd y Pt produce cierta disminución de los valores de superficie. Los fotocatalizadores han sido todos ellos efectivos en la degradación de acetaminofeno, obteniéndose el mejor resultado con el fotocatalizador modificado con paladio.

**Agradecimientos:** Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, MINECO (proyecto: CTQ2016-78576-R). V. Muelas agradece al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades la beca FPI BES-2017-082613.

#### Referencias

1. J. Bedía, V. Muelas-Ramos, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Áviles, J.J. Rodríguez, C. Belder, *Catalysts*. 9 (2019) 52.
2. V.V. Butova, M.A. Soldatov, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, C. Lamberti. *Russ. Chem. Rev.* 85 (2016) 280–307.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.044

## Evaluación de la actividad fotocatalítica de birnesitas en la oxidación de 4-nitrofenol.

Sara González Morán<sup>1</sup>, Beatriz González<sup>1</sup>, Miguel A. Vicente<sup>1</sup>, Raquel Trujillano<sup>1,\*</sup>, Vicente Rives<sup>1</sup>, Sophia Korili<sup>2</sup>, Antonio Gil<sup>2</sup>

<sup>1</sup> GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca

<sup>2</sup> INAMAT-Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona

\*[rakel@usal.es](mailto:rakel@usal.es)

### 1. Introducción

El desarrollo de procesos químicos dentro de los preceptos de la química verde puede garantizar la sostenibilidad del medio ambiente. Para cumplir estos preceptos, deben prepararse y estudiarse nuevos adsorbentes y catalizadores. El agua es uno de los compuestos más abundantes en la Naturaleza, y las actividades humanas pueden afectar a su calidad mediante la adición de contaminantes químicos y biológicos, causando enfermedades, discapacidad, muerte e incluso la desaparición de especies animales y vegetales.<sup>1</sup> Por lo tanto, la eliminación de contaminantes ambientales es esencial debido a sus efectos nocivos sobre los ecosistemas.

Los óxidos de manganeso son materiales utilizados en diversos campos, tales como baterías de combustible, producción de ferritas y catálisis oxidativa.<sup>2</sup> Además, se han utilizado en procesos de separación, en descontaminación catalítica y en procesos biológicos.<sup>3-5</sup> La birnesita, un óxido de manganeso con estructura laminar, aparece en suelos y es un importante componente en esmaltes del desierto y en nódulos marinos. Los óxidos de manganeso con estructura laminar presentan diferentes propiedades dependiendo de la vía de preparación utilizada. Estas diferencias se pueden atribuir al tamaño de partícula, y al tipo y cantidad de defectos en la estructura. Por esta razón, pequeños cambios en los parámetros de preparación llevan a la obtención de materiales con diferentes propiedades catalíticas, electroquímicas y de cambio iónico. Así, se han propuesto dos métodos principales de síntesis de birnesitas, el método sol-gel (SG) y la oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (OH).<sup>6</sup>

El 4-nitrofenol es un compuesto fenólico entre incoloro y amarillo claro que tiene muy poco olor y es moderadamente soluble en agua fría. Es una sustancia química sintética y no hay evidencias de que se forme a partir de fuentes naturales. Por esta razón, su presencia en el medio ambiente es exclusivamente de origen antropogénico, siendo su principal fuente el procesamiento industrial, ya que se utiliza en la producción de medicamentos, fungicidas y tintes, así como para oscurecer el cuero. No se conoce el tiempo necesario para su degradación, pero sí que se ha observado que su degradación es más lenta en el subsuelo y en las aguas subterráneas. Por ello, es posible que permanezca de forma indefinida en los mismos, por lo que deben desarrollarse métodos eficientes que lo degraden.

### 2. Experimental

#### 2.1 Método sol-gel

Una disolución de 0,38 M de KMnO<sub>4</sub> se añade rápidamente a una disolución 1,4 M de glucosa. La mezcla se agita durante 10-15 segundos, transcurrido este tiempo se deja en reposo. La reacción exotérmica produce un sol rojizo que se convierte en un gel marrón a los 30 s. Se deja enfriar durante 30 min, se lava con agua destilada y se deja secar a 110 °C durante 24 h. El sólido obtenido se calcina a 400 °C durante 2 h.

#### 2.2 Método de oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Sobre una disolución 0,3 M de nitrato de manganeso se añade rápidamente y con agitación constante otra disolución del 3% en volumen de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 0,6 M de KOH. Se observa la aparición de una suspensión de color negro que se deja reposar durante una hora. Posteriormente, se filtra, se lava con agua destilada y se deja secar a temperatura ambiente durante 24 h. El sólido obtenido se calcina a 400 °C durante 2 h.

### 2.3 Actividad fotocatalítica

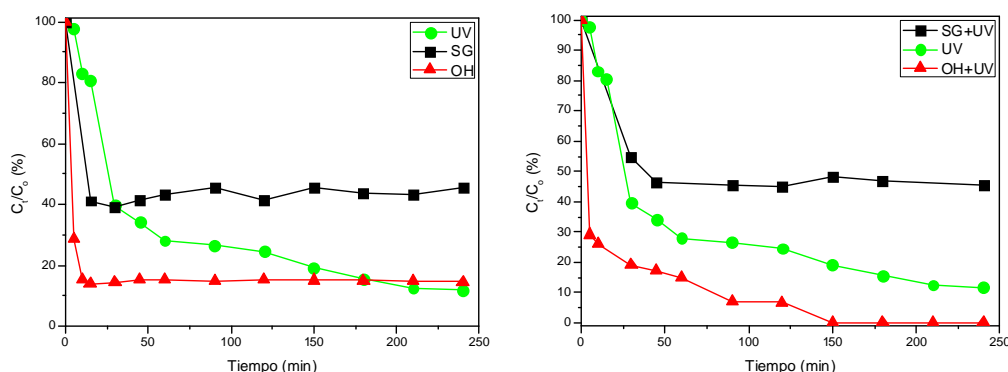
En cada ensayo, se añadieron 750 mg de catalizador a 750 mL de una disolución de 4-nitrofenol (25 mg/L). La degradación de la molécula orgánica se estudió bajo varias condiciones de reacción en un reactor PhotoLAB Batch-L, MPDS-Basic (Peschl Ultraviolet). La concentración de nitrofenol se determinó mediante espectroscopia UV-visible.

### 3. Resultados y discusión

La eliminación del 4-nitrofenol puede deberse a dos mecanismos, la adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador (caso de los experimentos realizados bajo condiciones de oscuridad), o la fotodegradación, si los experimentos se han realizado en presencia de luz ultravioleta.

La fotólisis del contaminante produjo una degradación de aproximadamente el 80% tras los tiempos más largos (210-240 minutos). Tanto en los experimentos realizados en oscuridad como bajo irradiación ultravioleta, el sólido sintetizado mediante el método sol-gel ofreció peores resultados que los ensayos desarrollados en ausencia de catalizador, como consecuencia de la elevada turbidez de la suspensión, que imposibilita el acceso de la luz al 4-nitrofenol.

El sólido preparado mediante el método de oxidación proporciona mejores resultados, logrando en la oscuridad que desaparezca el 85% del nitrofenol tras los primeros 10 minutos y manteniéndose constante con el tiempo, y del 100% tras 150 minutos en el caso del experimento de fotodegradación.



**Figura 1.** Degradación de 4-nitrofenol en oscuridad (izquierda) y bajo irradiación ultravioleta (derecha). Los resultados de la fotólisis (UV) se incluyen para facilitar la comparación.

### 4. Conclusiones

Se han preparado birnesitas potásicas que presentan propiedades diferentes en función del método de preparación (sol-gel u oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). El sólido sintetizado por oxidación mostró un mejor comportamiento catalítico que el preparado por sol-gel en la degradación del 4-nitrofenol, llegando a su completa eliminación tras 150 minutos de reacción.

**Agradecimientos:** MINECO y FEDER (MAT2016-78863-C2-R).

### Referencias

1. M. Qadir, D. Wichelns, L. Raschid-Sally, P.G. McCornick, P. Drechsel, A. Bahri, P.S. Minhas, *Agric. Water Manage* 97 (2010) 561-568.
2. W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*. VCH, Weinheim (1989).
3. D.J. Bertino, R.G. Zepp, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1267-1273.
4. S.J. Fisher, R. Alexander, R.I. Kagi, *J. Chromatogr.* 642 (1993) 205-209.
5. E. Libby, J.K. McCusker, E.A. Schmitt, K. Folting, D.N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 3486-3495.
6. O.M. Prieto Prieto, *Preparación, caracterización y evolución estructural con la calcinación de óxidos mixtos de manganeso*. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca (2001).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.045

## Oxidación fotocatalítica de gases NO<sub>x</sub> mediante Hidróxidos Dobles Laminares

**J. Frago**<sup>1</sup>, **A. Pastor**<sup>1</sup>, **F. Rodríguez-Rivas**<sup>2</sup>, **M. Cruz-Yusta**<sup>1</sup>, **I. Pavlovic**<sup>1,\*</sup> y **L. Sánchez**<sup>1,\*</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto Universitario de Nanoquímica IUNAN, Universidad de Córdoba, Córdoba, España.

<sup>2</sup> Departamento de Química, Facultad de Química y Farmacia, Universidad Nacional Autónoma de Honduras, Tegucigalpa, Honduras.

\*Autor principal: [luis-sanchez@uco.es](mailto:luis-sanchez@uco.es), [iq2pauli@uco.es](mailto:iq2pauli@uco.es)

### 1. Introducción

La eliminación de contaminantes gaseosos es un tema medioambiental con enorme interés científico y social. Uno de los contaminantes atmosféricos más conocidos son los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). La contaminación de las zonas urbanas por estos gases se está convirtiendo en un grave problema ambiental y de salud humana, ya que en muchas ciudades del mundo<sup>1</sup> ocurren con frecuencia picos de contaminación por NO<sub>x</sub>, muy superiores a los valores aprobados por la legislación actual.

La fotocatalisis se presenta como un método sencillo para remediar este problema, siendo el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) uno de los sistemas fotocatalíticos más eficiente para la eliminación oxidativa de los gases NO<sub>x</sub> (deNO<sub>x</sub>). Este fotocatalizador ha sido añadido como aditivo en numerosos materiales de construcción que hoy en día se emplean en nuestras ciudades para combatir este tipo de contaminación atmosférica. No obstante, el TiO<sub>2</sub> presenta algunos inconvenientes como son su bajo aprovechamiento de la energía solar (ya que solo es activo con la radiación ultravioleta del espectro solar) y su elevado coste de producción, en comparación a las baratas materias primas de los materiales de construcción. Estos inconvenientes dificultan una amplia utilización de materiales fotocatalíticos deNO<sub>x</sub> en las grandes ciudades. En este sentido, resulta de interés el estudio de materiales fotocatalíticos alternativos como es el caso de los hidróxidos dobles laminares (LDH, por sus siglas en inglés). Los compuestos LDH, de estructura similar a la brucita y cuya fórmula general es [M(II)<sub>1-x</sub>M(III)<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup>(A<sup>n</sup>)<sub>x/n</sub>·mH<sub>2</sub>O, tienen una gran versatilidad química y son fáciles de sintetizar. Gracias a la variedad de metales que puede incorporar su fórmula pueden ser fotocatalizadores activos a la luz UV y/o visible, describiéndose importantes aplicaciones para los mismos.<sup>2,3</sup> Sin embargo, apenas existen trabajos relacionados con la descontaminación de óxidos de nitrógeno.<sup>4</sup>

### 2. Experimental

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de LDH con diferentes elementos metálicos. Por un lado, se prepararon LDH ZnAl-CO<sub>3</sub> y ZnAlFe-CO<sub>3</sub>, con una relación metal divalente/metal trivalente (4:1) mediante el método de co-precipitación, sin tratamiento hidrotermal posterior. Alternativamente, se estudia la síntesis directa en estado sólido como una alternativa rápida eficaz para sintetizar LDH, empleando para ello un molino planetario de bolas. En este caso, se sintetizaron LDH de NiMgAl-NO<sub>3</sub>, con una proporción (Ni+Mg)/Al = 3.

La caracterización completa de las muestras conllevó su estudio químico (XRD, XPS, IR, ICP, TGA), morfológico/estructural (SEM, TEM, isothermas de N<sub>2</sub>) y fotoelectrónico (espectroscopia UV/Vis). La reactividad fotocatalítica se caracterizó mediante ensayos deNO<sub>x</sub> normalizados.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados de difracción de rayos X (Figura 1) muestran que, para las diferentes muestras, aparecen las reflexiones típicas de los hidróxidos dobles laminares. Esto indica la viabilidad de ambas metodologías de síntesis para preparar LDH con diferentes tipos de metales. Las muestras sintetizadas mediante co-precipitación poseen reflexiones más estrechas que las sintetizadas mediante molienda mecánica, lo que indica que los LDH sintetizados mediante este método poseen muy poca cristalinidad.

Las muestras se constituyen por partículas hexagonales de espesor nanométrico. Las dimensiones de las partículas difieren según el método de síntesis y la cantidad de catión dopante  $\text{Fe}^{3+}$  (en el caso de las muestras Zn-Al), influyendo por tanto en la microestructura y área superficial que presentan cada muestra. Los espectros electrónicos confirman que las muestras LDH preparadas pueden actuar como fotocatalizadores en el UV (ZnAl, Visible (NiMgAl) y UV/Visible (ZnFeAl).

La capacidad fotoquímica para oxidar los gases  $\text{NO}_x$  se encuentra relacionada con la superficie específica, selectividad y capacidad de absorción lumínica de cada muestra. Los ensayos de  $\text{NO}_x$  mostraron un alto valor de conversión foto-oxidativa del gas  $\text{NO}_x$ . Para algunos sistemas LDH, la selectividad del proceso de  $\text{NO}_x$  fue superior a la mostrada por el fotocatalizador comercial  $\text{TiO}_2$  P25.

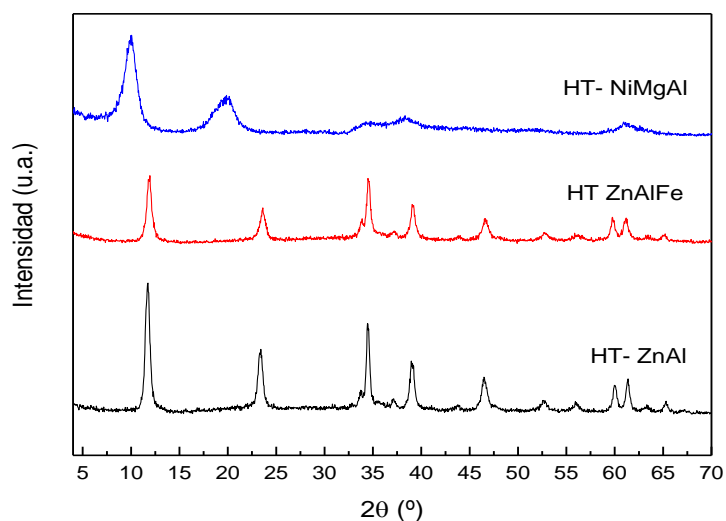


Figura 1. Registros de difracción de rayos X de las diferentes muestras LDH sintetizadas.

### 4. Conclusiones

En este trabajo se ha conseguido sintetizar diferentes LDH con elementos activos fotoquímicamente a la luz UV y/o visible. La versatilidad química de los LDH permite el uso de métodos sencillos y rápidos de síntesis. Todos los sistemas LDH ensayados exhibieron habilidad fotocatalítica de  $\text{NO}_x$  cuya eficacia depende de las características químicas, morfológicas y estructurales intrínsecas a cada muestra.

### Referencias

1. J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, L. Sánchez, J. Nanosci Nanotechnol 15 (2015) 6373-6378
2. L. Mohapatra, K. Parida, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 10744-10766
3. X. Xu, L. Feng, H. Zhuangqun. Rev. Adv. Sci. Eng. 3 (2014) 158-171
4. F. Rodríguez-Rivas, A. Pastor, C. Barriga, M. Cruz-Yusta, L. Sánchez, Chem. Eng. J. 346 (2018) 151-158

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.046

## Preparación de SBA-15 bajo diferentes condiciones para la obtención de soportes óptimos para la inmovilización de lacasa

M. Asunción Molina<sup>1</sup>, Faezeh Khanmohammadi<sup>1,2</sup>, Rosa M. Blanco<sup>1</sup>, Carlos Márquez-Álvarez<sup>1</sup>, Isabel Díaz<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de catálisis y petroleoquímica, CSIC, Madrid, España

<sup>2</sup>Departamento de Química Analítica, Mazandaran University, Babolsar, Irán

\*Autor principal: [idadiaz@icp.csic.es](mailto:idadiaz@icp.csic.es)

### 1. Introducción

Los materiales mesoporosos ordenados tienen aplicación en muchas áreas de la química y la biotecnología [1]. En las últimas décadas, se ha reportado un amplio abanico de métodos de síntesis para la obtención de gran variedad de estructuras mesoporosas. La estructura SBA-15, que posee un arreglo hexagonal de canales unidireccionales, se ha utilizado como soporte de biomoléculas, siendo el tamaño de poro el factor determinante en la elección de la macromolécula empleada [2]. Nuestro trabajo se basa en el control de los parámetros experimentales que determinan las características estructurales y morfológicas del soporte mesoporoso, las cuales condicionan la eficiencia de la inmovilización [3]. Para ello hemos realizado un estudio sistemático con el fin de obtener SBA-15 de tamaño de poro  $\geq 12$  nm y con pequeño tamaño de partícula para facilitar la difusión. En este estudio variamos parámetros como la fuente de sílice, la naturaleza del surfactante empleado y la modificación de las micelas con diferentes agentes expansores. Finalmente, se funcionaliza la superficie con grupos amino para obtener soportes NH<sub>2</sub>-SBA-15, en los que se lleva a cabo la inmovilización de enzima lacasa.

### 2. Experimental

En todos los casos, la SBA-15 se obtuvo a partir del tratamiento hidrotermal de geles con composición molar variable (SiO<sub>2</sub>: x Surfactante: y Expansor: z HCl: 0.03 NH<sub>4</sub>F: w H<sub>2</sub>O) [4], utilizando diferentes fuentes de sílice, surfactantes y agentes expansores. La funcionalización de la superficie con grupos 3-aminopropilo (AP) o 3-(2-aminoetilamino)propilo (AEAP) se llevó a cabo mediante anclaje de alcóxidos en tolueno a reflujo. Los materiales se caracterizaron por análisis químico, DRX, TEM, SEM y adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. La inmovilización de lacasa sobre las NH<sub>2</sub>-SBA-15 preparadas se llevó a cabo en condiciones especialmente diseñadas para mejorar la afinidad entre el soporte y la enzima. La actividad de los biocatalizadores se determinó mediante hidrólisis de ABTS (ácido 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico). Los ensayos de lixiviado de la enzima en medio acuoso se realizaron resuspendiendo los biocatalizadores preparados en el tampón donde se llevó a cabo la inmovilización, y la cantidad de enzima lixiviada se midió utilizando el método de Bradford.

### 3. Resultados y discusión

Las partículas de SBA-15 normalmente se empaquetan en fibras largas, en las que los canales se disponen longitudinalmente. Cuando se pretende utilizarlas como soporte de enzimas, esta morfología dificulta la accesibilidad y la difusión tanto de las biomoléculas en el proceso de la inmovilización, como de los reactantes en aplicaciones posteriores de los biocatalizadores preparados. Nuestro trabajo se basó en obtener partículas de NH<sub>2</sub>-SBA-15 con canales cortos y gran tamaño de poro [3]. En primer lugar, se realizó un estudio sistemático de la influencia de cada parámetro experimental en las características estructurales de los

materiales preparados. Se obtuvieron SBA-15 con partículas en forma de placas hexagonales y diámetros de poro entre 10.1 y 20.5 nm. Los mejores resultados se lograron usando P10400 ( $\text{EO}_{27}\text{PO}_{62}\text{EO}_{27}$ ) como surfactante, TIPB (1,3,5-triisopropilbenceno) (muestra FE-21) o heptano (muestra FE-41) como agentes expansores y silicato sódico como fuente de sílice. En estas condiciones se obtuvieron partículas delgadas, con canales de unos 300 nm de longitud y diámetro entre 10.2 y 12 nm, altamente ordenados.

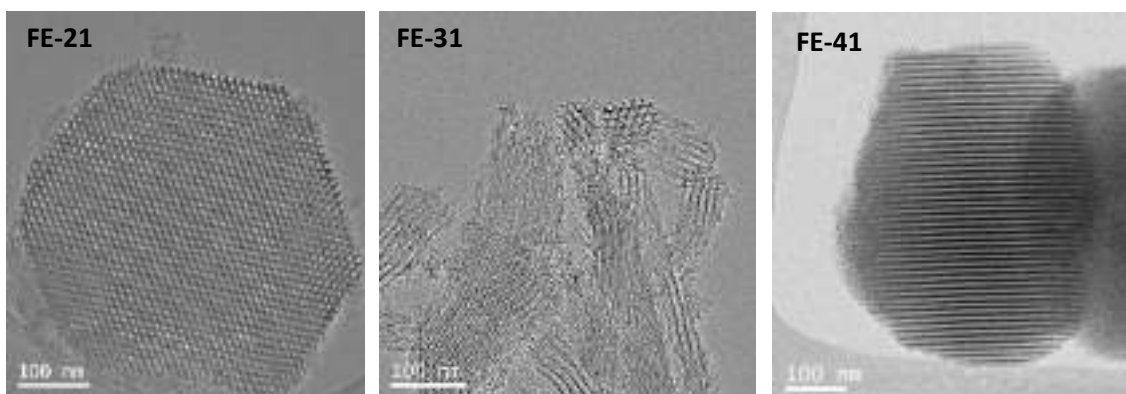


Figura 1. Imágenes de TEM de las muestras de SBA-15 optimizadas.

Tras la funcionalización de los materiales con grupos amino, se realizó la inmovilización de lacasa a un pH por encima del punto isoeléctrico de la enzima ( $\text{pI} = 4.2$ ) y por debajo del  $\text{pK}_a$  de los grupos amino ( $\text{pK}_a \approx 10$ ), para generar una interacción electrostática que favorece el proceso de inmovilización. Se consiguieron cargas aceptables de enzima con buena actividad catalítica. En todos los casos, la lixiviación de la enzima fue inferior al 9% de la inicialmente inmovilizada, después de 48 horas.

Tabla 1. Propiedades y resultados de inmovilización de las mejores muestras.

	FE-21	FE-31	FE-41	FE-41-2
Condiciones síntesis <sup>a</sup>	Maíz/P10400/TiPB	Maíz/P123/ TiPB	Aerosil/P10400/Hept	Aerosil/P10400/Hept
Morfología/tamaño de partícula (nm)	Placas hexagonales / ancho 500	Cilindros / diámetro <60	Prismas hexagonales / ancho <400	Prismas hexagonales / ancho <400
Longitud poro (nm)	200	500	<400	<400
Diámetro poro (nm) <sup>b</sup>	10.1 / 9.3	14.0 / 12.2	12.0 / 11.1	12.0 / 10.4
Vol. mesop. ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>b</sup>	0.84 / 0.54	0.78 / 0.67	0.82 / 0.59	0.82 / 0.53
Area mesop. ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>b</sup>	463 / 269	303 / 255	369 / 237	369 / 209
Grupo funcional	AP	AP	AP	AEAP
mmol N/g $\text{SiO}_2$	1.6	1.9	1.4	2.4
Carga enzim. $\text{mg}/\text{g}_{\text{Sop}}$	21	18	31	57

<sup>a</sup> Silicato sódico obtenido disolviendo en NaOH sílice procedente de hojas de maíz o sílice pirogénica Aerosil®. <sup>b</sup> Propiedades texturales correspondientes al soporte calcinado antes y después de la funcionalización.

#### 4. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Agencia Estatal de Investigación (AEI) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) a través del Proyecto MAT2016-77496-R (AEI / FEDER, UE). M.A.M. agradece al MINECO la concesión del contrato predoctoral BES-2017-082077.

#### Referencias

1. Y. Han, D. Zhang, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 1 (2012) 129-137.
2. M. Hartmann, X. Kostrov, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 6277-6289.
3. F. Khanmohammadi, M. A. Molina, R. M. Blanco, S. N. Azizi, C. Márquez-Álvarez, I. Díaz. Manuscrito en preparación.
4. V. Gascón, I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, R.M. Blanco, *Molecules*, 19 (2014) 7057.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.047

## INFLUENCIA DEL AGENTE OXIDANTE EN LA FOTODEGRADACIÓN DE PESTICIDAS CON CATALIZADORES DE TiO<sub>2</sub>-rGO: ANÁLISIS DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA HIDRODINÁMICO

**G. Luna-Sanguino<sup>1\*</sup>, L. Montero-Sáez<sup>1</sup>, A. Tolosana-Moranchel<sup>2</sup>, M. Faraldos<sup>1</sup>, A. Bahamonde<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC. C/Marie Curie 2, 28049 Madrid (España).

<sup>2</sup>Dep. de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, UAM. C/ Francisco Tomás y Valiente 7, 28049 Madrid (España)

[gema.luna@csic.es](mailto:gema.luna@csic.es)

### 1. Introducción

Hoy en día, contaminantes de carácter orgánico y de uso común como son los pesticidas, pueden ser eliminados de las aguas residuales a través de los Procesos de Oxidación Avanzada. Entre ellos destaca la fotocatalisis heterogénea donde mediante la activación de un semiconductor, como TiO<sub>2</sub>, con radiación de una energía adecuada, pueden generarse radicales hidroxilo (HO●), entre otros, responsables de la oxidación de la materia orgánica presente en el medio de reacción. Debido a que el TiO<sub>2</sub> absorbe en la región del espectro del ultravioleta cercano, el dopaje o combinación con otros materiales como el óxido de grafeno, puede mejorar su fotoeficiencia en el rango UV-VIS [1]. El tamaño de partícula hidrodinámico determina el área disponible y accesible para el contaminante en la fase acuosa, así como el aprovechamiento de la radiación incidente, todo ello estrechamente relacionado con la eficiencia final del proceso de fotodegradación. En este contexto, el objetivo del trabajo ha consistido en correlacionar la fotoeficiencia catalítica de dos nanocomposites de TiO<sub>2</sub> y óxido de grafeno reducido (rGO) con el tamaño hidrodinámico de las partículas del fotocatalizador en suspensión. Para ello, se ha estudiado la fotodegradación catalítica de una mezcla de pesticidas, analizando el efecto que el tipo de agente oxidante ejerce sobre el tamaño medio de partícula catalítica en el medio acuoso de reacción y, por tanto, en la eficiencia final del proceso [2].

### 2. Experimental

Los nanocomposites se han sintetizado partiendo de dos TiO<sub>2</sub> comerciales, P25 (Evonik) y TiO<sub>2</sub>-Hombikat UV100 con óxido de grafeno (Graphenea), mediante tratamiento hidrotermal a 120 °C/3 h en un reactor autoclave y empleando un 0.1% de óxido de grafeno, el cual se reduce durante la etapa hidrotermal a rGO. Ambos nanocomposites fueron caracterizados mediante diversas técnicas físico-químicas (DRX, UV-VIS, área BET, Raman, etc). Los estudios de fotodegradación de una mezcla de 5 mg·L<sup>-1</sup> de pesticidas (metomilo, pirimetanil, isoproturón y alacloro) se realizaron con 200 mg·L<sup>-1</sup> de catalizador y en su caso, la cantidad estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para oxidar la materia orgánica, utilizando un fotoreactor tipo slurry semicontinuo rodeado de 10 lámparas fluorescentes. La reacción se siguió mediante el análisis de carbono orgánico total (COT) y cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC). El efecto del tamaño de partícula en la fotoeficiencia final se estudió introduciendo una etapa de sonicación previa al proceso de fotodegradación catalítica y midiendo la distribución de tamaños de partícula y agregados en la suspensión del medio de reacción. La suspensión acuosa del catalizador, sonicada durante media hora con una sonda de ultrasonidos UP100H (Hielscher), se analizó mediante difracción láser en un equipo Mastersizer S (Malvern Instruments)

### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se observa que el comportamiento de los composites es completamente diferente, siendo P25-rGO 0.1% mucho más eficaz.

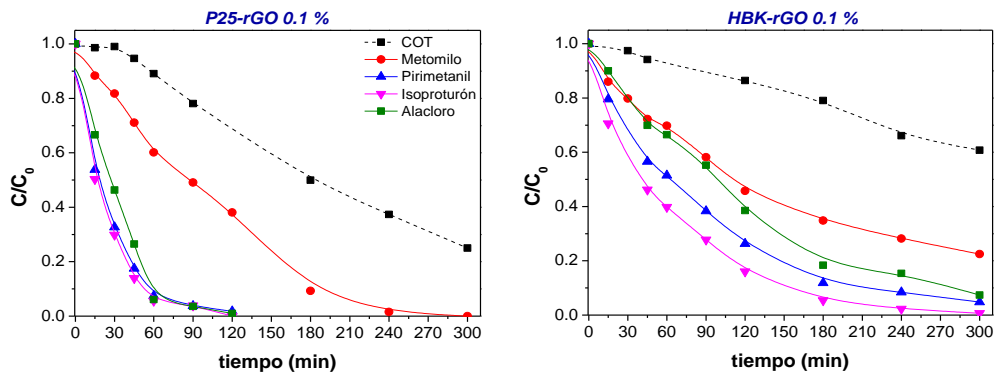


Figura 1. Evolución de la concentración de pesticidas y COT para ambos en presencia de aire y sin sonicación previa.

En base a estos resultados y para llegar a correlacionar la actividad fotocatalítica con el tamaño hidrodinámico de partícula y con el tipo de agente oxidante utilizado, se analizó cómo afectaba al tamaño de partícula catalítica el tipo de agitación en presencia de los dos oxidantes estudiados,  $O_2$  del aire y  $H_2O_2$ . La Tabla 1 recoge los valores del diámetro hidrodinámico de partícula en suspensión de los catalizadores en las distintas condiciones. Se observa que la sonicación previa tiende a disminuir el tamaño hidrodinámico de partícula, tanto en los fotocatalizadores comerciales como en los nanocomposites sintetizados. Es más, la presencia del  $H_2O_2$  disminuye significativamente el tamaño de partícula catalítica en suspensión.

Tabla 1. Resultados del diámetro hidrodinámico de partícula en suspensión obtenidos para cada fotocatalizador en las condiciones experimentales detalladas.

Condiciones experimentales	P25 ( $\mu\text{m}$ )	P25-rGO 0.1% ( $\mu\text{m}$ )	HBK UV100 ( $\mu\text{m}$ )	HBK-rGO 0.1% ( $\mu\text{m}$ )
<b>Agua agitada</b>	3.19	16.51	6.55	2.83
<b>Agua + <math>H_2O_2</math> agitada</b>	2.55	14.01	6.86	0.98
<b>Agua sonicada</b>	2.10	3.14	1.44	2.49
<b>Agua + <math>H_2O_2</math> sonicada</b>	1.75	1.80	1.21	1.12

### 4. Conclusiones

Dos composites de  $TiO_2$ -rGO sintetizados a partir de dos  $TiO_2$  comerciales (P25 y HBK) presentan un comportamiento diferente en la degradación fotocatalítica de una mezcla de pesticidas. Además, se ha observado que la sonicación previa y la presencia de  $H_2O_2$  pueden afectar significativamente a su fotoeficiencia final como consecuencia de la variación en el diámetro hidrodinámico de partícula, aumentando la superficie de catalizador foto expuesta y favoreciendo una mayor absorción de radiación por parte de las partículas fotocatalíticas en el medio de reacción.

### Referencias

- G. Luna-Sanguino, A. Tolosana-Moranchel, C. Durán-Valle, M. Faraldos, A. Bahamonde. Catalysis Today (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.025>
- M. Hincapié, L. P. Vega, H. Zúñiga-Benítez, G. A. Peñuela. Water Air Soil Pollut (2018) 229: 346

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.048

## Fotodegradación de 4-nitrofenol por derivados de hidrotalcita

Raquel Trujillano\*, César Nájera, Vicente Rives

GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008-Salamanca.

\* [rakel@usal.es](mailto:rakel@usal.es)

### 1. Introducción

Aunque en la bibliografía se ha descrito la utilización de sistemas laminares y de los óxidos mixtos derivados de su descomposición térmica como fotocatalizadores, no se trata de sistemas de tan amplio uso como el dióxido de titanio. Se puede citar el estudio de la decoloración de azul de metileno mediante catalizadores basados en hidrotalcitas realizado por Abderrazek et al. en 2016 y las medidas de la actividad fotocatalítica de partículas de ZnO en la oxidación de metanol, realizada en 2017 por Barhoum et al.<sup>1,2</sup>

En este estudio se describe la síntesis de sistemas laminares tipo hidrotalcita de Zn<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup> y carbonato como anión interlaminar y el uso posterior de los mismos y de sus derivados como fotocatalizadores en la descomposición de 4-nitrofenol (4-NP). La hidrotalcita es un hidroxicarbonato laminar también denominado LDH, acrónimo del inglés Layered Double Hydroxide o arcilla catiónica, por ser de estructura similar a la de las arcillas propiamente dichas, pero con carga positiva en las láminas. Estos sólidos evolucionan a óxidos mixtos bien dispersos tras ser calcinados a temperaturas iguales o superiores a 500°C. Tanto los materiales originales como los óxidos derivados pueden comportarse como catalizadores o precursores de catalizadores en distintas reacciones industrialmente interesantes.<sup>3-6</sup>

Existen múltiples métodos de síntesis de estos sólidos<sup>7</sup>; en este caso se ha utilizado el de coprecipitación a pH constante. Los parámetros de síntesis y la modificación post-síntesis conduce a la variación de las propiedades de los sólidos obtenidos<sup>8</sup>. Con el fin de comparar los resultados dicha modificación, ésta se ha realizado mediante envejecimiento al aire o mediante tratamiento hidrotermal de la mezcla de síntesis bajo radiación microondas.

El 4-nitrofenol (4-NP) es uno de los contaminantes más habituales en aguas industriales, ya que se usa para la síntesis de medicamentos, fungicidas, colorantes, explosivos, agentes colorantes para el cuero, y también se genera durante la formulación o degradación de pesticidas que contienen el resto de nitrofenol<sup>9-12</sup>.

Por estas razones y por estudios recientes encontrados en bibliografía,<sup>1,2</sup> los materiales sintetizados originales y los derivados de su calcinación se han probado en la degradación fotocatalítica de 4-nitrofenol.

### 2. Experimental

Se han sintetizado hidrotalcitas de Zn-Al con carbonato en la interlámina añadiendo lentamente una disolución acuosa de los cationes con relación molar Zn/Al = 3/1 a otra de carbonato; el pH de la mezcla se mantuvo constante a 10 mediante la adición de NaOH 1M. Tras la adición, una parte de la suspensión se mantuvo en agitación al aire durante 24 horas y la otra se sometió a tratamiento hidrotermal en horno microondas a 100 °C durante 2 horas, obteniendo las muestras denominadas ZnAl31 y ZnAl31MW, respectivamente. Ambas se calcinaron a 650 °C (muestras ZnAl31-650 y ZnAl31MW-650) con el fin de obtener mezclas de óxidos bien dispersos, que se utilizaron en la reacción de fotocatalisis.

Los sólidos sintetizados y los óxidos obtenidos tras su calcinación se han caracterizado mediante Análisis Químico Elemental, Difracción de Rayos X en polvo (PXRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), análisis térmicos (TG y DTA) e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C. La reacción de degradación se ha realizado en un reactor PhotoLABBatch-L utilizando una lámpara TQ150-Z0 de luz ultravioleta; las disoluciones se analizaron mediante espectroscopia Visible-Ultravioleta para determinar la cantidad de reactivo.

### 3. Resultados y discusión

Los dos sólidos iniciales poseen la misma composición química (50.28% Zn, 6.45% Al, relación molar Zn/Al=3.22) y les corresponde la fórmula  $[Zn_{0.76}Al_{0.24}(OH)_2](CO_3)_{0.12} \cdot nH_2O$

Los PXRD (Fig. 1-A) de las muestras iniciales presentan picos intensos en las posiciones características de la estructura tipo hidrotalcita; también se registran picos débiles probablemente debidos a ZnO cocristalizado. Tras calcinar a 650°C, temperatura a la que, según las curvas TG/DTA, Fig. 1-B, ya ha finalizado la descomposición y emisión de gases y vapores, se formó ZnO disperso en una fase amorfa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se utilizó en la fotodegradación catalítica de 4-nitrofenol. En la figura están representados los diagramas de PXRD de las muestras ZnAl31, ZNAI31650 y del sólido tras la reacción de fotocatalisis, ZnAl650Rec. Tras la reacción se ha producido la reconstrucción de la fase laminar. Con fines comparativos, la reacción se ensayó también con ZnO comercial, y también se comprobó la fotólisis del contaminante en ausencia de catalizador. Los resultados se resumen en la Fig. 1-C. No se observa adsorción ni degradación en la oscuridad sobre ZnO, pero con la muestra ZnAl650, en las mismas condiciones, la adsorción alcanza el 39% tras 75 min de contacto.

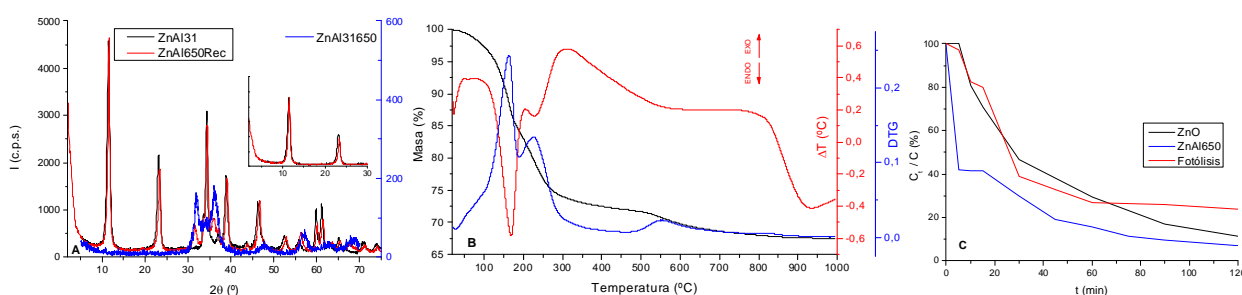


Figura 1. PXRD (A), análisis TG-DTA (B), resultados de fotocatalisis (C).

#### 4. Conclusiones

La calcinación de la hidrotalcita ZnAl-CO<sub>3</sub> a 650 °C da lugar a la formación de ZnO disperso sobre alúmina amorfa. La efectividad del sólido calcinado como fotocatalizador en la fotodegradación de 4-nitrofenol es mayor que la del ZnO comercial. Tras la reacción el sólido ZnAl650 recupera la estructura laminar y puede ser reutilizado.

#### Referencias

1. K. Abderrazek, F. S. Najoua, S. Srasra, *Appl. Clay Sci.* 119 (2016) 229–235.
2. A. Barhoum, J. Melcher, G. Van Assche, H. Rahier, M. Bechelany, M. Fleisch, D. Bahnemann, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 2746–2762.
3. F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, V. Rosetti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 563–572.
4. R. Chai, Y. Li, Q. Zhang, S. Fan, Z. Zhang, P. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, *Chem. Catal. Chem.* 9 (2017) 268–272.
5. R. Chai, S. Fan, Z. Zhang, P. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 4517–4522.
6. R. Chai, Z. Zhang, P. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, *Microporous and Mesoporous Mater.* 253 (2017) 123–128.
7. V. Rives (Ed.), *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publishers, New York, NY, USA (2001).
8. R. Trujillano, I. González-García, A. Morato, V. Rives, *ChemEngineering*, 2 (2018) 31–46.
9. D. Rajamanickam, M. Shanthi, *Arabian J. Chem.* 9 (2016) 1858–1868.
- [10] Y. Zheng, J. Shu, Z. Wang, *Mater. Lett.* 158 (2015) 339–342.
- [11] V. Uberoi, S.K. Bhattacharya, *Water Environ. Res.*, 69 (1997) 146–156.
- [12] R. Kidak, N.H. Ince, *Ultrason. Sonochem.*, 13 (2006) 195–199.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.049

## H<sub>2</sub> Photoreforming by means of Copper-Palladium Bimetallic Co-catalyst on TiO<sub>2</sub> F.J. Platero, A. López-Martín, A. Caballero, G.Colón\*

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC-US. Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla. España.

\*G. Colón: gcolon@icmse.csic.es

### 1. Introduction

In the last years H<sub>2</sub> production by alcohol photoreforming reaction appears as the new challenged topics in the field of photocatalysis. The actual efficiencies reported for a great variety of photocatalytic systems are still far from a technological feasible situation. Best performances have been obtained by TiO<sub>2</sub> based systems, however some important factors make in principle its application far from a practical situation. The rapid recombination process of the charge pairs and the occurrence of the eventually backward reactions are considered critical points that hinder high efficiencies. Traditionally, all catalytic systems need the incorporation of metal ions used as charge trapping sites and avoiding the electron-hole recombination processes. Most active ones are noble metals (Pt, Au, Ag, Pd, Rh). It has been found that the addition of these noble metals could have different effects on the photocatalytic activity which is also strongly affected not only by the nature of metal but also by other parameters from sample history and metal features. In the present study we present an interesting approach to copper based catalysts by incorporating increasing amounts of palladium. The selective location of these palladium atoms intimately joined to copper, forming a shell over copper cluster clearly induces a notably improvement of the photoreforming behaviour of Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> system.

### 2. Experimental

The TiO<sub>2</sub> system used in the present work was commercial Evonik P25. Then metal loading was performed through sequential deposition procedure. At a first step, copper was deposited by photodeposition method being the copper nominal loading of 2 at%. After photodeposition, lamp was switched off and the stoichiometric amount of Pd<sup>2+</sup> was added to the above suspension (from 0.05 at% to 1.0 at%). This mixture was stirring in the dark for 1 hour at the same temperature and N<sub>2</sub> flow. At this moment, Pd<sup>2+</sup> ions were interchanged with deposited Cu<sup>0</sup> atoms through galvanic replacement process. The obtained systems were filtered, thoroughly washed with distilled water and finally dried at 90 °C. Bimetallic doped systems are expected to have 2 at% loading and were denoted as Pd<sub>y</sub>Cu, being y the Pd at%.

Complete surface and structural characterization have been performed through XPS, H<sub>2</sub>-TPR, CO-FTIR and TEM techniques. Photocatalytic H<sub>2</sub> production tests were performed in a flow-reactor system. The powder photocatalysts were suspended in water-isopropanol solution (1:9 v/v). The reaction media was continuously thermostated at 18 °C to prevent any temperature effect. The catalyst suspension (0.5 g/L) was firstly degassed with an N<sub>2</sub> stream for 30 min to remove dissolved and headspace oxygen. After that, the N<sub>2</sub> flow was settled and stabilised at 15 mL/min. Then, the lamp (125 W Hg lamp) was switched on and the effluent gases were analysed to quantify H<sub>2</sub> production by GC using a TCD. The photonic efficiency for the H<sub>2</sub> evolution reaction has been determined from the reaction rate and the flux of incoming.

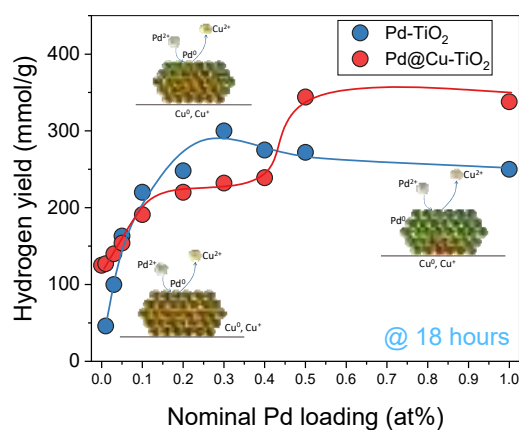
### 3. Results and discussion

As mentioned, the incorporation of Pd would be achieved by a redox displacement process of the former photodeposited copper. The effectiveness of the sequential metal deposition has been corroborated by ICP chemical analysis.

In order to clarify the nature of the surface Cu and Pd species we have performed the FTIR analysis of chemisorbed CO. From the evolution of the bands formerly assigned to copper ( $\text{Cu}^+$  and/or  $\text{Cu}^0$ ) we would envisage two important processes: i) the copper loosing from the surface; ii) copper coverage by Pd. Thus, it can be said that  $\text{Pd}^{2+}$  would replace mainly  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Cu}^0$  located at defective sites in the cluster.

The copper-palladium interaction could be stated by analyzing the reduction behavior of metal clusters by  $\text{H}_2$ -TPR technique. The TPR profile of reference  $\text{Cu}_{2.0}$  sample exhibits a three step  $\text{H}_2$ -consumption corresponding to reduction of the  $\text{Cu}^{2+/+}$  ion to metallic copper. In the case of  $\text{Pd}_{1.0}$  sample, it can be noticed a negative  $\text{H}_2$  consumption peak at around 77 °C ascribed to  $\text{H}_2$  release from palladium hydride  $\beta\text{-PdH}_x$ . A second reduction effect is observed at around 340 °C which would be either assigned to the hydrogen consumption by a spillover from Pd to the support material, or to the reduction of stable PdOx species in intimate contact with the support. For bimetallic systems, the former reduction peak of copper shows two important effects. The  $\text{H}_2$  consumption peak is shifted to lower temperatures, being more notably as Pd content increased. Besides,  $\text{H}_2$ -TPR peaks show markedly reduced intensities. These two effects would point out that reduction process of Cu species is taking place at lower temperature, probably due to the strong interaction with Pd. Such a promotion in the  $\text{CuO}_x$  redox potential should be the result of a SMSI effect between Pd and  $\text{CuO}_x$  that facilitated the diffusion of dissociated hydrogen to Cu clusters.

The evolution of  $\text{H}_2$  yield for Pd-Cu bimetallic systems is certainly curious (**Figure 1**). As expected, as Pd is incorporated the total amount of  $\text{H}_2$  produced is increasing. However, for intermediate Pd contents it seems that a plateau is achieved just around the maximum for monometallic Pd systems. Thus, it can be said that bimetallic Pd-Cu catalysts are behaving as the monometallic corresponding one. However, for higher Pd content the total  $\text{H}_2$  produced is markedly higher than those obtained for monometallic Pd. On this basis, we could state that the important deactivation observed for higher metal content Pd- $\text{TiO}_2$  would not take place for bimetallic systems.



**Figure 1.**  $\text{H}_2$  production after 18 hours of reaction for mono- and bimetallic Cu,Pd doped  $\text{TiO}_2$  systems

#### 4. Conclusions

By a simple deposition method we have controlled the incorporation of increasing amount of palladium onto  $\text{Cu}_{2.0}$   $\text{TiO}_2$  system. At long-term reaction times, the efficiencies obtained for  $\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}$  system is notably enhanced with respect to former Cu and Pd monometallic references. This result would demonstrate that the formation of a core-shell structuration, would be a promising strategy for developing more stable and highly active systems for  $\text{H}_2$  production.

**Acknowledgements.** We acknowledge the financial support by PCIN-2017-056 project from M-ERA.Net programme through VICYT.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.050

## Hidroformilación de 1-hexeno empleando un catalizador de rutenio soportado sobre un material híbrido de quitosano-sílica.

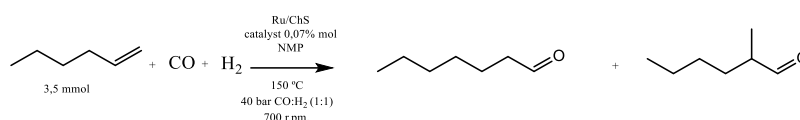
**1<sup>er</sup> F.J. Escobar Bedia<sup>1,\*</sup>, 2<sup>o</sup> P. Concepción<sup>1</sup>, 3<sup>er</sup> M.J. Sabater<sup>1</sup>, 4<sup>o</sup> A. Corma<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Universitat Politècnica de València. Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

\*Autor principal: fraesbe5@itq.upv.es

### 1. Introducción

El proceso de hidroformilación ha sido ampliamente empleado en la industria para la obtención de aldehídos, a partir de alquenos, que sirven como materia prima para una gran cantidad de productos (fragancias, fármacos, detergentes, ...). A nivel industrial este proceso se realiza mayoritariamente con un catalizador de rodio homogéneo a pesar de que éste presenta claras desventajas a la hora de la separación y el reuso. Wiese y Obst han estimado que las pérdidas anuales en una planta de 400 kton tras perder 1 ppm de Rh/kg de producto producido ascienden a varios millones de euros<sup>1</sup>. Para solventar este problema se han estudiado en nuestro grupo una serie de catalizadores heterogéneos compuestos por partículas de rutenio soportadas sobre un material híbrido orgánico-inorgánico conteniendo quitosano, para la reacción de hidroformilación de 1-hexeno (esquema 1). El quitosano es un polisacárido de origen natural muy abundante en la naturaleza compuesto por monómeros de  $\beta$ -(1-4) D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina que presenta una gran capacidad para anclar y estabilizar metales.



Esquema 1. Esquema simplificado de hidroformilación del 1-hexeno donde se muestran las condiciones de reacción.

### 2. Experimental

#### 2.1 Preparación del catalizador

Los materiales compuestos de quitosano-sílica (ChS) se prepararon conforme a un procedimiento ya reportado en bibliografía<sup>2</sup>. De forma resumida, 0,22 g de quitosano de bajo peso molecular se disolvió en 1.5% (v/v) de ácido acético en agua mili Q y se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. Luego, se añadió 1 g de sílica y el pH se ajustó a 13 con NaOH 1 M. La mezcla se filtró, se lavó con agua hasta pH neutro y por último se secó a 100 °C durante 12 h.

Para obtener el catalizador Ru/ChS, una cantidad de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  se disolvió en 5 mL de etanol y se añadió 200 mg de ChS. La mezcla se agitó en condiciones de reflujo durante 16 h. Los sólidos se filtraron, se lavaron con etanol y se secaron a vacío para obtener Ru/ChS.

#### 2.2 Pruebas catalíticas

Los estudios catalíticos se llevaron a cabo en un autoclave de acero de 12,5 mL donde se añadió la cantidad necesaria de catalizador, 2,5 mL del disolvente 3,5 mmol de 1-hexeno y 0,35 mmol de ciclohexano como patrón interno. El reactor se purgó tres veces a 10 bar con gas de síntesis ( $\text{CO-H}_2 = 1:1$ ), luego se presurizó a 40 bar y se calentó hasta 150 °C. Las muestras se analizaron mediante un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama y una columna HP-5. La identificación de los picos se realizó comparando cada pico con el producto comercial.

### 3. Resultados y discusión

Se ha preparado distintos catalizadores de Ru soportado sobre el material compuesto quitosan-sílica con distintas cargas de rutenio. Los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador conteniendo un 2,5% en peso de Ru (Ru(2,5%)/ChS). La figura 2 muestra la evolución de la reacción de hidroformilación de 1-hexeno con el tiempo para obtener 1-heptanal.

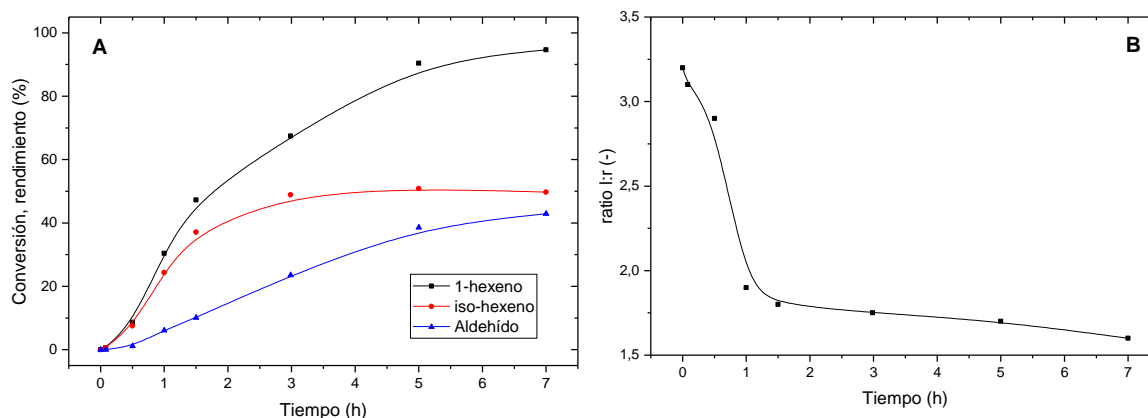


Figura 2. A) Datos de conversión de 1-hexeno (A); y evolución de la regioselectividad (B) con el tiempo para Ru (2,5%)/ChS.

Tal como se observa en la figura 2.A, la reacción de isomerización alcanzó un máximo de conversión a las 3 h de reacción, que coincidió con la estabilización del valor de regioselectividad de 1,7 que se observa en la figura 2.B. En vista de estos resultados catalíticos, se procedió a re-usar el catalizador (2,5 %p. Ru/ChS) tras distintos tratamientos de lavado. Los datos catalíticos obtenidos en los sucesivos reusos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Resultados de los distintos tratamientos de lavado del catalizador 2,5 % p. Ru/ChS

Entrada	Tratamiento	TON (-)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Ratio I:r (-)
1	-	372	81	1,7
2	Lavado con etanol – 1,5 mL	-	-	-
3	Soxhlet con EtOH 16h	-	-	-

En la tabla 1 se aprecia como el catalizador pierde toda la actividad después de un primer uso, aunque los tests de lixiviación (no mostrados) indican que el catalizador conservaba la carga metálica. En este sentido es importante indicar que los estudios de FTIR del catalizador tras la reacción mostraron una gran cantidad de producto orgánico adsorbido. Se están llevando a cabo estudios para la regeneración del catalizador.

### 4. Conclusiones

Se ha desarrollado un catalizador orgánico-inorgánico a partir de un biopolímero natural muy abundante como es el quitosano sobre sílica, el cual presentó una elevada actividad en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno a heptanal. Este catalizador pudo ser fácilmente separado del medio de reacción, aunque, desafortunadamente, su actividad disminuyó drásticamente tras un uso. Pruebas de caracterización serán determinantes a la hora de esclarecer las causas de la desactivación y prolongar la vida media del catalizador.

### Referencias

1. K.-D. Wiese and D. Obst, in *Catalytic Carbonylation Reactions*, ed. M. Beller, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006, DOI: 10.1007/3418\_015, pp. 1-33.
2. M.-Y. Yin, G.-L. Yuan, Y.-Q. Wu, M.-Y. Huang and Y.-Y. Jiang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 147, 93-98.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.051

## Nanopartículas de Au and AuCu soportadas sobre Ti-SBA-15 como fotocatalizadores en la degradación de azul de metileno

Isabel Barroso-Martín<sup>1</sup>, Chiara Alberoni<sup>2</sup>, Elisa Moretti<sup>2</sup>, Aldo Talon<sup>2</sup>, Loretta Storaro<sup>2</sup>, Enrique Rodríguez-Castellón<sup>1</sup>, Antonia Infantes-Molina<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Málaga, Spain

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, National Interuniversity Consortium of Materials Science and Technology (INSTM) Venice Research Unit, Venezia, Italy

\*ainfantes@uma.es (A.I.-M.)

### 1. Introducción

La degradación de compuestos orgánicos persistentes, como los colorantes, es uno de los problemas a los que se enfrenta la comunidad científica en la remediación de aguas, ya que estos compuestos impiden que la luz solar penetre en las aguas, perturbando así el ecosistema acuático [1]. En este contexto, la fotocatálisis se presenta como una excelente alternativa para este problema, ya que estas reacciones pueden llevarse a cabo en condiciones ambientales, además de ser impulsadas por luz solar [2]. El dióxido de titanio, en especial la fase anatasa, es uno de fotocatalizadores más eficientes gracias a su estabilidad, disponibilidad y no toxicidad [3]. Sin embargo, su uso como fotocatalizador está limitado, ya que requiere longitudes de onda cercanas al UV. Las nanopartículas de metales nobles como el Au o Ag han resultado excelentes medios para ampliar la operabilidad al rango del visible, debido a su alta absorción óptica en un amplio rango de luz solar y a su reactividad a bajas temperaturas [4]. Estos metales, además, pueden formar aleaciones con otros como el cobre, observándose un efecto sinérgico en reacciones fotocatalíticas. Asimismo, se ha observado una relación entre la superficie específica del óxido de titanio y su fotoactividad [5], lo que hace interesante el desarrollo de soportes de TiO<sub>2</sub> con sólidos mesoporosos de alta área superficial que favorezcan la dispersión de la fase metálica.

En este trabajo se han sintetizado fotocatalizadores de Au y AuCu soportados sobre dos soportes mesoporosos: una SBA-15 no comercial y una SBA-15 modificada post síntesis con TiO<sub>2</sub>. A pesar de la baja carga metálica (1.5%wt Au y 0.5%wt Cu), los catalizadores han resultado activos y selectivos en la fotodegradación de azul de metileno a presión atmosférica y 30°C bajo luz solar simulada.

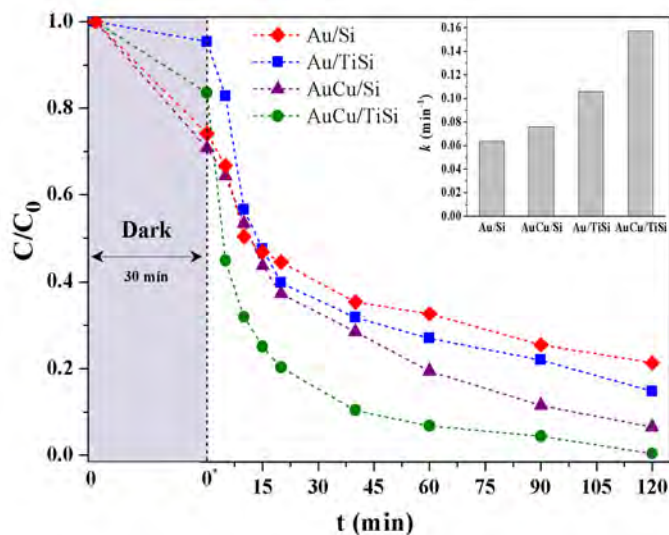
### 2. Experimental

El ensayo catalítico se ha realizado a 20°C y presión atmosférica, empleando azul de metileno (MB) como colorante modelo. Con el fin de estudiar la influencia del empleo de soportes mesoporosos tanto en el área superficial como en la dispersión de la fase metálica, los catalizadores se han caracterizado texturalmente por adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196°C, así como por microscopía electrónica de transmisión. El papel del cobre en la fotoactividad de estos catalizadores se ha estudiado por espectroscopía UV-vis por reflectancia difusa, así como por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

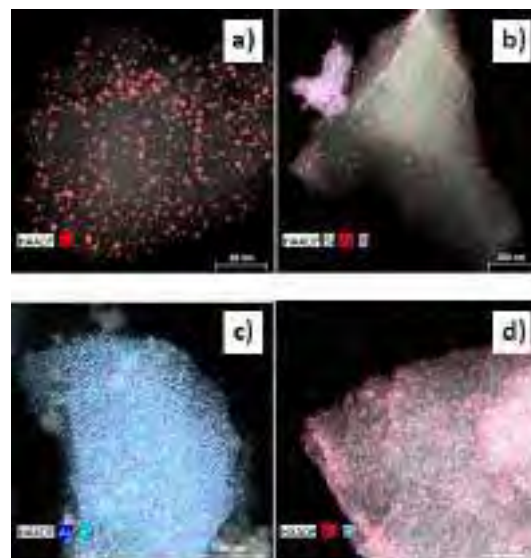
### 3. Resultados y discusión

La presencia de óxido de titanio como el polimorfo anatasa (84%) se ha confirmado por difracción de rayos X en polvo. El test catalítico ha demostrado que la incorporación de nanopartículas metálicas aumenta la actividad catalítica, observándose un descenso exponencial de la concentración de MB al encender la lámpara UV (figura 1). Estos datos están en consonancia con la disminución del salto de energía al añadir la

fase metálica, pasando de 3.13 eV en el soporte con TiO<sub>2</sub> a 2.43 eV en el catalizador más fotoactivo: AuCu/TiSi.



**Figura 1.** Concentración de MB en oscuridad y bajo luz solar simulada, con las constantes cinéticas de los fotocatalizadores (inset).



**Figura 2.** Imágenes HR-TEM a)Au/Si b)Au/TiSi c)AuCu/Si d)AuCu/TiSi

Todos los catalizadores presentan una alta área superficial, entre 200-237 m<sup>2</sup>/g y mantienen la estructura mesoporosa, indicando así la localización preferencial de las nanopartículas metálicas en el interior de los canales mesoporosos de la SBA-15. Además, las imágenes de TEM de la figura 2 muestran que la fase metálica se encuentra uniforme y altamente dispersa en ambos soportes, con un tamaño de nanopartícula de 5 nm en los catalizadores monometálicos y 3.4 nm en los bimetálicos, lo que sugiere que la adición de cobre no solo mejora la dispersión, sino que favorece la formación de nanopartículas más pequeñas. En superficie, se han observado dos especies de Au en todos los casos: Au metálico (Au<sup>0</sup>) y especies de Au oxidadas en superficie (Au<sup>δ+</sup>), aumentando la proporción de esta última con la adición de Cu, lo que sugiere una transferencia electrónica del Au al Cu y, por tanto, la formación de una aleación AuCu.

#### 4. Conclusiones

Los resultados de este trabajo muestran que la presencia de canales mesoporosos ordenados tanto en la SBA-15 como en la SBA-15 con titania favorecen el control del tamaño de nanopartícula, manteniéndolo por debajo del diámetro de poro de la SBA-15, teniendo este tamaño un papel crucial en la mejora de la actividad catalítica ya que estas nanopartículas metálicas, en contacto con el TiO<sub>2</sub>, forman una barrera de Schottky que mejora la separación de portadores de carga.

#### Referencias

- [1] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, J. Environ. Manage. 92 (2011) 311–330.
- [2] Y. Wang, D. Widmann, M. Heenemann, T. Diemant, J. Biskupek, R. Schlögl, R.J. Behm, J. Catal. 354 (2017) 46–60.
- [3] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, Appl. Catal. B Environ. 125 (2012) 331–349.
- [4] S. Sarina, E.R. Waclawik, H. Zhu, Green Chem. 15 (2013) 1814.
- [5] Y.J. Acosta-Silva, R. Nava, V. Hernández-Morales, S.A. Macías-Sánchez, M.L. Gómez-Herrera, B. Pawelec, Appl. Catal. B Environ. 110 (2011) 108–117.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.052

## Oxidación preferencial de CO fotocatalizada con luz solar simulada usando catalizadores de Au/óxidos de metales de transición-sepiolita

**E. Rodríguez Aguado<sup>1\*</sup>, J.A. Cecilia<sup>1</sup>, A. Infantes-Molina<sup>1</sup>, A. Talón<sup>2</sup>, L. Storaro<sup>2</sup>, E. Moretti<sup>2</sup>, E. Rodríguez-Castellón<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, España

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, INSTM Venice Research Unit, Via Torino 155/B, 30172 Mestre Venezia, Italia

\*[aguadoelena5@gmail.com](mailto:aguadoelena5@gmail.com)

### 1. Introducción

El desarrollo de pilas de combustible de membrana polimérica para automóviles eléctricos y otros dispositivos alimentados con hidrógeno requiere el uso de hidrógeno de alta pureza y con contenidos muy bajos en CO (<10 ppm). Esto es debido principalmente al envenenamiento y posterior desactivación del ánodo de Pt de la pila de combustible. La eliminación de CO en una corriente muy rica en H<sub>2</sub> es un proceso complicado que requiere trabajar a temperaturas relativamente bajas y a presión atmosférica [1]. Muy recientemente, se ha propuesto la oxidación preferencial de CO fotocatalizada (Foto-PROX) con luz UV y/o visible como un método alternativo para abordar este propósito [2,3].

En este estudio, se proponen como fotocatalizadores distintos óxidos de metales de transición (OMT = ZnO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (10% en peso)) con nanopartículas de Au (1% en peso) soportados sobre una sepiolita comercial. Estos materiales se han estudiado en el proceso CO-PROX a temperatura ambiente y presión atmosférica bajo radiación solar simulada.

### 2. Experimental

Los óxidos de metales de transición (OMT= ZnO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (10% en peso)) se dispersaron sobre la sepiolita a partir de los nitratos correspondientes y posteriormente se calcinaron a 400 °C. La incorporación de las NPs de Au (1% en peso) se llevó a cabo mediante depósito-precipitación con NaOH. Las diferentes muestras Au/OMT-sepiolita preparadas se caracterizaron mediante diversas técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), fluorescencia de rayos X (FRX), fisisorción de nitrógeno a -196 °C y reflectancia difusa UV-Vis (DRUV-Vis). Los ensayos de Foto-PROX se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo a presión atmosférica. Se introdujeron 0.15 gramos de catalizador en una celda de cuarzo refrigerada con agua. El sistema se alimentó con un flujo de 1.2% de CO, 1.2% de O<sub>2</sub> y 50% de H<sub>2</sub> (vol%) y el resto He. La GHSV fue de 22000 h<sup>-1</sup> y el factor λ=2. La temperatura de la celda se fijó en 30 °C y se controló con un termopar en contacto con el lecho catalítico. Los experimentos bajo luz solar simulada se realizaron con una lámpara de Xe (AM1.5G, 100 W). En los ensayos bajo oscuridad, la celda de cuarzo se envolvió con papel de aluminio.

### 3. Resultados y discusión

La sepiolita comercial PANGEL tiene una área superficial aparente de 182 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Tras la incorporación de los óxidos de metales de transición los valores de las áreas superficiales aparentes presentaron valores entre 130 y 215 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Mediante DRX no se detectaron fases cristalinas de los óxidos de los metales de transición debido a su alta dispersión, tal como evidencian las micrografías realizadas mediante TEM. Tampoco se detectaron las

nanopartículas de Au debido a su baja carga (1% en peso) y su pequeño tamaño. Los difractogramas solo muestran las reflexiones características de la sepiolita. Las micrografías obtenidas mediante TEM muestran la estructura fibrosa de la sepiolita decorada con los óxidos de los metales de transición dispersos en la superficie. Las nanopartículas de Au están principalmente depositadas sobre la superficie de los óxidos y en menor extensión sobre las fibras de sepiolita (Figura 1 A), exhibiendo un tamaño promedio de aproximadamente 4 nm. Mediante XPS se estudiaron los distintos catalizadores, pero desafortunadamente, no se pudieron estudiar las señales de Au 4f y Au 4d ya que se encuentran solapadas con las señales de Mg 2p y Mg 2s, respectivamente.

Los catalizadores Au/10OMT-sepiolita son activos y selectivos en la reacción fotocatalítica, siendo las muestras Au/10Ni-Sep y Au/10Zn-Sep las que presentan las conversiones de CO más altas (90 y 78%, respectivamente) bajo luz solar simulada, así como una selectividad hacia CO<sub>2</sub> del 60 y 80%, respectivamente. La Figura 1B muestra la conversión y la selectividad en la oscuridad y bajo luz solar simulada para todos los materiales estudiados.

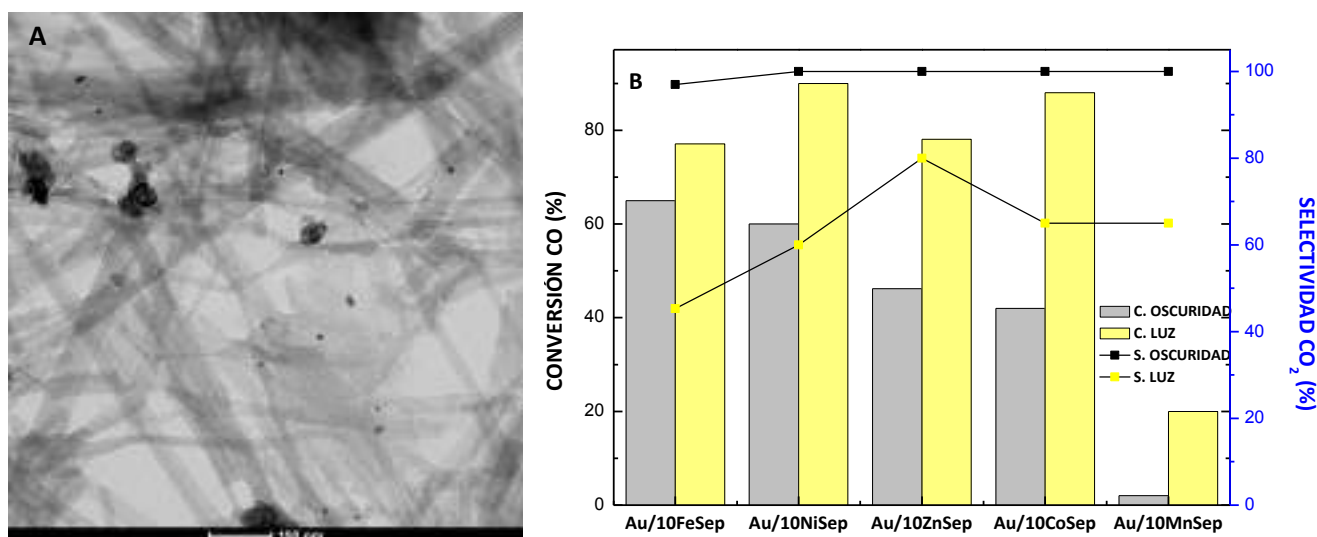


Figura 1. A) Micrografía TEM del catalizador Au/10Zn-Sep; B) Variación de la conversión de CO y la selectividad a CO<sub>2</sub> de los catalizadores estudiados. Barras grises (conversión de CO en modo oscuro), barras amarillas (conversión de CO, modo luz). Símbolos negros (selectividad a CO<sub>2</sub>, modo oscuro) y símbolos amarillos (selectividad CO<sub>2</sub>, modo luz).

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores Au/MO-Sep (M=Fe, Co, Ni, Mn y Zn) son activos en la Foto-PROX de CO. La conversión de CO es mayor en todos los casos estudiados bajo irradiación solar simulada. Sin embargo, la selectividad hacia CO<sub>2</sub> se reduce ligeramente debido a que la irradiación solar simulada promueve a su vez la reacción competitiva de oxidación de H<sub>2</sub>.

#### Referencias

- Cecilia, J.A., Arango-Díaz, A., Franco, F., Jiménez-Jiménez, J., Storaro, L., Moretti, E., Rodríguez-Castellón, E. 2015. CuO-CeO<sub>2</sub> supported on montmorillonite-derived porous clayheterostructures (PCH) for preferential CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream. *Catalysis Today* 253, 126–136.
- Moretti, E., Storaro, L., Talon, A., Riello, P., Infantes-Molina, A., Rodríguez-Castellón, E. 2015. 3-D flower like Ce–Zr–Cu mixed oxide systems in the CO preferential oxidation (CO-PROX): Effect of catalyst composition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168, 385-395.
- Yoshida, Y., Izumi, Y. 2016. Recent Advances in the Preferential Thermal-/Photo-Oxidation of Carbon Monoxide: Noble Versus Inexpensive Metals and Their Reaction Mechanisms. *Catalysis Survey from Asia*, 20, 141–166.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.053

## Sistemas híbridos TiO<sub>2</sub>/materiales carbonosos para la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de etanol

Juan José Delgado\*<sup>1</sup>, Fernando Cazaña<sup>2</sup>, Huiyan Pan<sup>1</sup>, Ana Martín<sup>1</sup>, Antonio Monzón<sup>2</sup>, Javier Martínez-López<sup>1</sup>, Jose María Rodríguez-Izquierdo<sup>1</sup>, Xiaowei Chen<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real (Cádiz), E-11510, España.

<sup>2</sup> Instituto de Nanociencia de Aragón, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, España.

\*Autor principal: [juanjose.delgado@uca.es](mailto:juanjose.delgado@uca.es)

### 1. Introducción (tamaño de letra 11 y en negrita)

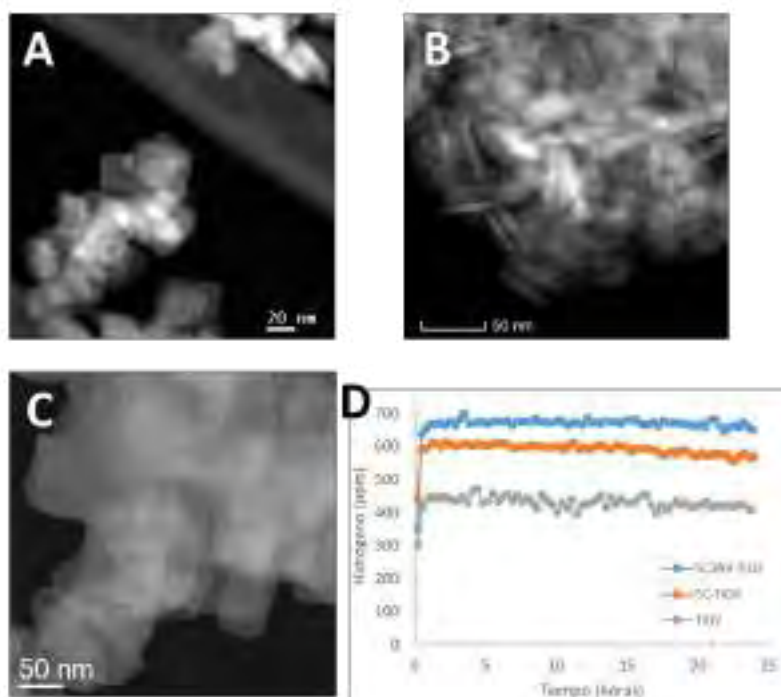
El uso continuado de los recursos energéticos naturales no renovables ha conducido a su paulatino agotamiento y a problemas ambientales graves como el calentamiento global. Es por tanto necesario impulsar la búsqueda de alternativas sostenibles, eficientes y más respetuosas con el medio ambiente. Una de las alternativas de mayor interés es el empleo de fotocatalizadores que permitan transformar la energía solar en combustibles, tales como el hidrógeno, que pueden almacenarse fácilmente y utilizarse cuando se necesite. No obstante, aún es necesario mejorar los sistemas fotocatalíticos actuales puesto que tienen un pobre rendimiento. En este sentido, los materiales híbridos formados entre materiales carbonosos y TiO<sub>2</sub> han mostrado mejoras en la actividad de foto-reformado de etanol. El objetivo de este trabajo es obtener catalizadores modelos con morfologías bien definidas que permitan, gracias a una caracterización estructural a escala atómica, conocer la interacción entre el TiO<sub>2</sub> y los materiales carbonosos.

### 2. Experimental

Se obtuvieron nano-hojas de TiO<sub>2</sub> empleando un método síntesis solvotermal en el que se usó titanato de tetrabutyl como precursor y HF para promover la formación de caras {001}. A dicho medio de síntesis se adicionaron pequeñas cantidades (5-100 mg) de grafito expandido (Asbury 3772) y nitruro de carbono. La actividad fotocatalítica se evaluó en un reactor formado por un simulador de luz solar AAA (Oriel Sol3A) y donde los productos gaseosos de la reacción son arrastrados mediante un flujo de 15 ml/min de Ar. El foto-reformado se realizó suspendiendo 10 mg del fotocatalizador en 70 ml de una mezcla de agua/etanol al 50%. A la salida de los reactores se ha acoplado un cromatógrafo de gases (Thermo Scientific™ Trace 1310) equipados con detectores TCD y columnas carboxen<sup>tm</sup> 1010 PLOT que permite determinar el contenido en H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. La composición de la fase líquida se analizó tras la reacción y se empleó un HPLC modelo Dionex Ultimate 3000 de la casa Thermo Scientific™ equipado con una columna HyperREZ XP para el análisis de ácidos orgánicos y un detector UV-Visible. La caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión se realizó en un Titan<sup>3</sup> Themis 60-300 operado a 200 kV.

### 3. Resultados y discusión

La figura 1 incluye imágenes de microscopía electrónica de transmisión (HAADF-STEM) representativas de las muestras obtenidas. Podemos observar cómo la muestra de  $\text{TiO}_2$  puro está formada por nano-hojas de anatasa de un tamaño medio de 30 nm y un espesor de 4-6 nm. La adición de 5 mg de  $\text{C}_3\text{N}_4$  o de grafito expandido (2% en peso de la muestra final) introduce modificaciones a escala nanométrica y los tamaños de los nanocristales aumentan hasta valores de aproximadamente 50 nm, pero siguen mostrando un espesor relativamente pequeño de unos 6-8 nm, por lo que aún pueden considerarse estructuras bi-dimensionales. La caracterización mediante microscopía electrónica estima que, a pesar del cambio de tamaño, el porcentaje de caras {001} expuestas es similar en todas las muestras (75-82%). No obstante, las muestras híbridas tienen una mejor actividad fotocatalítica (Figura 1.D). De hecho, en el caso de la muestra con nitruro de carbono la actividad es un 50% superior a la exhibida por la muestra de  $\text{TiO}_2$  puro. Los resultados obtenidos indican que el incremento de la actividad puede relacionarse con una mejora de la separación hueco-electrón y la consiguiente reducción de los fenómenos de recombinación.



**Figura 1.** Imágenes HAADF-STEM de las nano-hojas de  $\text{TiO}_2$  (A), 2% Grafito expandido- $\text{TiO}_2$  (B) y 2% Nitruro de carbono- $\text{TiO}_2$ . También se incluye la concentración de hidrógeno en el gas de arrastre (D).

#### 4. Conclusiones

La adición de pequeñas cantidades de carbono expandido y de nitruro de carbono en el medio de síntesis de nano-hojas de dióxido de titanio modifica la morfología de las partículas, aunque siguen observándose nanopartículas bi-dimensionales de anatasa en las que predominan las caras {001} pero de mayor tamaño. Estas muestras presentan mejor actividad que las muestras de  $\text{TiO}_2$  puras, así como una excelente estabilidad gracias a una mejor separación de cargas.

#### 5. Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Referencias: ENE2017-82451-C3-2-R y ENE2017-82451-C3-1-R). H. Pan también agradece al Consejo Chino de Becas (CSC) por financiar sus estudios de doctorado.

#### Referencias

1. J. Chen et al, Applied Catalysis A: General 495 (2015) 131-140

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.054

## Producción de H<sub>2</sub> mediante foto-reformado de glicerol utilizando catalizadores TiO<sub>2</sub>/CA

Juan Carlos Escamilla Mejía<sup>1\*</sup>, Juan Martín Gómez<sup>1</sup>, Vicente Montes Jiménez<sup>1</sup>, Jesús Hidalgo Carrillo<sup>1</sup>, Alberto Marinas Aramendía<sup>1</sup>, Francisco José Urbano Navarro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica. Universidad de Córdoba. Córdoba. España

\* qo2esmej@uco.es

### 1. Introducción

La producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) por fotocatalisis de glicerol se considera un proceso sostenible que podría hacer frente a la crisis energética causada por el uso de combustibles fósiles. Este tipo de catálisis utiliza materiales semiconductores que absorben fotones al ser iluminados, desplazando electrones de la banda de valencia a la banda de conducción dando origen a pares electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) que están relacionadas con la oxidación del glicerol y la reducción del agua que da origen al H<sub>2</sub>. El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es el material más utilizado en este tipo de reacciones debido a que presenta la mayor foto-actividad y una alta estabilidad química. Sin embargo, la actividad del TiO<sub>2</sub> puede disminuir por el fenómeno de recombinación electrón-hueco, así como por el fenómeno de transporte de masa durante la reacción que se dan en su superficie debido a que no posee características adsorbentes o grandes áreas superficiales que le faciliten la adsorción del glicerol y la desorción de los compuestos formados [1]. Para aumentar la actividad del TiO<sub>2</sub> se soporta en una superficie de adsorción inerte como carbón activo (CA) para mejorar los fenómenos de transporte de masa. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es producir hidrógeno mediante foto-reformado de glicerol utilizando TiO<sub>2</sub> soportado en carbón activo.

### 2. Experimental

**2.1. Método de síntesis de los catalizadores.** La nomenclatura de los catalizadores incluye información sobre semiconductor y soporte (TiO<sub>2</sub>/CA; en relación 40:60 en peso), seguido de las siglas del método de síntesis (SG para sol-gel e IMP para impregnación). **A)** Método sol-gel: El catalizador TiO<sub>2</sub>/CA-SG se sintetizó a partir de una solución de tetraisopropóxido de titanio en isopropanol en la que se suspendió la cantidad necesaria de CA. La mezcla se mantuvo en agitación durante 12 horas para inducir la hidrólisis del precursor, transcurrido el tiempo se secó a 110°C por 12 horas y calcinado a 400°C por 2 horas [2]. **B)** Método de Impregnación: El catalizador TiO<sub>2</sub>/CA-IMP se sintetizó a partir de una mezcla física de TiO<sub>2</sub> (P25) y CA, en las proporciones deseadas, que se suspendió en isopropanol a 70°C. La mezcla se mantuvo en agitación por 1 hora, posteriormente el disolvente fue evaporado en rotavapor, el sólido se secó a 110°C por 12 horas y se calcinó a 400°C por 2 horas.

**2.2. Caracterización.** Las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización fueron: Difracción de rayos X, Espectroscopia Raman, Fluorescencia de rayos X y Análisis mediante adsorción/desorción de N<sub>2</sub>.

**2.3. Producción de H<sub>2</sub>.** El foto-reformado del glicerol, se lleva a cabo en un reactor cilíndrico encamisado de 190 cm<sup>3</sup> al que se añaden 32.5mg del catalizador y 65 mL de una disolución de glicerol (10% v/v) que se mantiene en agitación constante. La reacción se lleva a cabo mediante una fuente de irradiación ultravioleta producida por una lámpara de mercurio (125 W) por 6 horas. Los gases producidos en la reacción fueron arrastrados por un flujo de Ar (20 mL/min) hacia un espectrómetro de masas Hyden HR20, donde son analizadas en continuo la m/z = 2 para el H<sub>2</sub> y m/z = 44 para el CO<sub>2</sub>. De esta forma era posible conocer la producción global y velocidades puntuales del proceso.

### 3. Resultados y discusión

El difractograma de rayos X del P25 mostró picos característicos de las fases anatasa (25.4°, 37.0°, 48.0° y 53.5° de 2θ) y rutilo (27.5°, 41.0° y 56.0° de 2θ). El difractograma del catalizador TiO<sub>2</sub>/CA-IMP no muestra

variación en las señales respecto a los resultados obtenidos para el P25, lo que demuestra que las fases anatasa y rutilo se encuentran depositadas sobre el soporte de CA. Sin embargo, el catalizador  $\text{TiO}_2/\text{CA-SG}$  muestra solo las señales correspondientes a la fase anatasa, lo que indica que el  $\text{TiO}_2$  incorporado mediante el procedimiento sol-gel tiene lugar solo en esta forma cristalina, que se asocia a una mayor foto-actividad.

Por otra parte, mediante espectroscopia Raman se corroboró lo observado en difracción de rayos X. Se confirmó la existencia solo de la fase anatasa en  $\text{TiO}_2/\text{CA-SG}$  con picos en  $140\text{ cm}^{-1}$ ,  $200\text{ cm}^{-1}$ ,  $399\text{ cm}^{-1}$ ,  $515\text{ cm}^{-1}$  y  $623\text{ cm}^{-1}$ , a diferencia de  $\text{TiO}_2/\text{CA-IMP}$  donde se observaron los picos de anatasa y adicionalmente otros picos en  $230\text{ cm}^{-1}$ ,  $446\text{ cm}^{-1}$  y  $608\text{ cm}^{-1}$ , que son propios de materiales que contienen la fase rutilo [3].

La cuantificación del  $\text{TiO}_2$  incorporado se realizó por fluorescencia de rayos X. El catalizador  $\text{TiO}_2/\text{CA-SG}$  mostró un 33.5% de  $\text{TiO}_2$ , mientras que para el catalizador  $\text{TiO}_2/\text{CA-IMP}$  se obtuvo un 32.0% de  $\text{TiO}_2$ . En ambos casos se obtuvo una cantidad de semiconductor incorporado al CA menor a la nominal.

Los resultados del análisis de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  para los catalizadores sintetizados  $\text{TiO}_2/\text{CA-SG}$  y  $\text{TiO}_2/\text{CA-IMP}$  mostraron isothermas de tipo IV de acuerdo a la clasificación realizada por la IUPAC, correspondientes con materiales mesoporosos [4].

La Figura 1 muestra la producción de  $\text{H}_2$  obtenida con los catalizadores sintetizados. Se observa que el  $\text{TiO}_2$  soportado en CA muestra una mayor actividad fotocatalítica (producción de  $\text{H}_2$ ) respecto al  $\text{TiO}_2$  puro (P25), posiblemente asociado al aumento en el área superficial de los fotocatalizadores. En los resultados también se observó una mayor actividad del  $\text{TiO}_2/\text{CA-SG}$ , que solo contiene la fase anatasa, en comparación al  $\text{TiO}_2/\text{CA-IMP}$  que contiene las fases anatasa y rutilo.

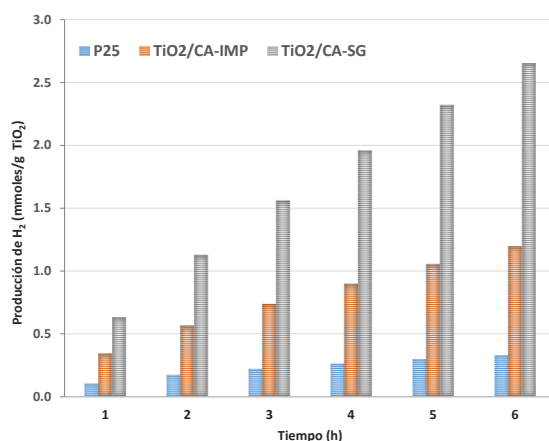


Figura. Producción de hidrógeno de los catalizadores tras 1, 2 y 6 horas de reacción.

#### 4. Conclusiones

El catalizador sintetizado por el método sol-gel  $\text{TiO}_2/\text{CA-SG}$  mostró una mayor actividad en la reacción de foto-reformado de glicerol para la producción de  $\text{H}_2$ , debido a una mejor interacción de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  con el soporte de CA. En perspectiva, sería interesante evaluar otras características como el dopaje con metales, que permitan mejorar la actividad de estos catalizadores.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU)). J.C.E.M. agradece la beca doctoral otorgada por Fundación Carolina, Secretaría de Relaciones Exteriores de México y Universidad de Córdoba.

#### Referencias

1. A. Marinas, In *Anales de Química*, 103 (2007) 30-37.
2. H. Slimen, and J.P. Nogier, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 221 (2011) 13-21.
3. H. W. Cho, K.L. Liao, J.S. Yang and, J.J. Wu, *Applied Surface Science*, 440 (2018) 125-132.
4. M. Asiltürk and S. Şener, *Chemical Engineering Journal*, 180 (2012) 354-363.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.055

## Mezcla física de CuO-TiO<sub>2</sub> como catalizador en la fotoproducción de H<sub>2</sub>

Juan Martín Gomez<sup>1</sup> \*, Francisco Javier López Tenllado<sup>1</sup>, Vicente Montes Jimenez<sup>1</sup>, Jesús Hidalgo Carrillo<sup>1</sup>, Alberto Marinas Aramendía<sup>1</sup>, Francisco José Urbano Navarro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUIQFN, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071, Córdoba, España

\* juanmartingomez@outlook.es

### 1. Introducción

El uso excesivo de combustibles fósiles es uno de los responsables del efecto invernadero, por este motivo se promueve el uso de combustibles no contaminantes, como puede ser el hidrógeno que tras su combustión libera únicamente agua. Una forma de producción de hidrógeno puede ser el fotoreformado de compuestos oxigenados, siendo el TiO<sub>2</sub> el catalizador más utilizado<sup>1</sup>. El inconveniente que presenta es la alta velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco. Actualmente, este problema se puede solventar con el uso de metales u otro semiconductor como co-catalizadores que actuarían como aceptores de electrones y disminuirían el band gap<sup>2</sup>. Autores como Kum et al<sup>3</sup>. proponen como alternativa el uso de la mezcla física de CuO con TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador, debido a su simplicidad de fabricación, su versatilidad y al bajo coste de los semiconductores con respecto a los metales nobles. El objetivo de este trabajo sería probar la efectividad de la mezcla física de los semiconductores CuO y TiO<sub>2</sub>, evaluando la influencia de la temperatura de calcinación y el contenido de CuO en la reacción fotocatalítica.

### 2. Experimental

#### 2.1. Síntesis de CuO

La síntesis de CuO se realizó de acuerdo con el método propuesto por Zhu et al.<sup>4</sup>: 75 mL de acetato de cobre 0.02M junto con 250 µL de ácido acético glacial se calentaron a 70, 90 y 100 °C; alcanzada la temperatura se añadieron 0.2 g de NaOH con agitación vigorosa y se sometieron a reflujo durante 1 h. El medio de síntesis se centrifugó, se evaporó en rotavapor y el precipitado se lavó tres veces con etanol, se dejó secar a 110 °C durante 12 h y se calcinó 2 h a la temperatura de 250 °C. Además del CuO sintetizado, se empleó un CuO comercial (Aldrich, 544868).

#### 2.2. Caracterización del CuO sintetizado

El análisis termogravimétrico (ATG) se realizó en una termobalanza Setaram SetSys 12 desde 30 a 900 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min y un flujo de aire sintético de 40 mL/min. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron usando un microscopio JEOL JEM 1400. El tamaño medio de partícula se determinó a partir de la medición de 250 partículas con el software ImageJ®. Los difractogramas de rayos X (XDR) se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker D8 Discover con una fuente de radiación de CuKα1; se identificó la fase cristalina y se determinó el tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer.

#### 2.3. Actividad fotocatalítica

El test fotocatalítico se llevó cabo en un reactor cilíndrico de inmersión Pyrex (23 cm de largo × 5 cm de diámetro interno, con un volumen total de 190 mL); se introdujeron 65 mL de una disolución de glicerol al 10% (v/v) en agua destilada, 1 g/L de catalizador, donde la mezcla física se consigue con la adición directa de los dos semiconductores, y como fuente de radiación ultravioleta se empleó una lámpara de mercurio (125W) con una emisión máxima a 365 nm. La identificación y cuantificación del hidrógeno se llevó a cabo online, en un cromatógrafo de gases con detector TCD Agilent Technologies 7890. Para evaluar la actividad catalítica, se optimizó la temperatura de calcinación del CuO sintetizado (250, 450 y 650 °C) y las proporciones de los componentes de la mezcla física (CuO:TiO<sub>2</sub>= 1:99, 5:95 y 10:90). El TiO<sub>2</sub> empleado en la mezcla física fue P25 de la casa comercial Evonik.

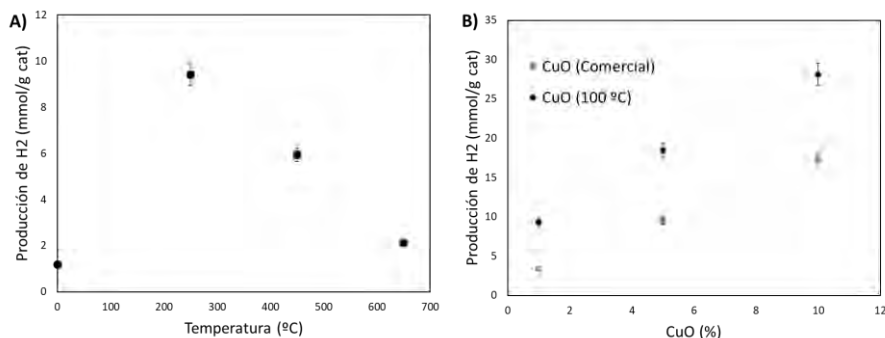
### 3. Resultados y discusión

La estabilidad térmica del CuO se determinó mediante ATG, donde el CuO comercial solo perdió un 0.5% en peso entre 100-120 °C debido al agua adsorbida, mientras que los CuO sintetizados perdieron entre un 3-

P

10% en peso, debidos a una pérdida de agua adsorbida entre 100-120 °C y a una segunda pérdida a 230-250 °C por la descomposición del precursor metálico.

El tamaño de partícula se midió por microscopía TEM, siendo el CuO sintetizado a 100 °C el que presentó un menor tamaño (6 nm) y el CuO comercial el mayor (37 nm). Mediante XRD se verificó que los CuO sintetizados tenían la misma fase cristalina (tenorita) que el CuO comercial. Mediante la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de cristalito, siendo el sintetizado a 100 °C el que presentó el menor tamaño (6 nm) y el comercial el que presentaba el mayor tamaño de cristal (17 nm), en concordancia con los datos de TEM.



**Figura 1.** Influencia A) de la temperatura de calcinación del CuO sintetizado a 100 °C y B) del contenido en CuO en la actividad fotocatalítica.

No se detectó producción de H<sub>2</sub> en las reacciones fotocatalíticas de los semiconductores CuO y TiO<sub>2</sub> por separado. Para evaluar la actividad fotocatalítica de las mezclas físicas se comprobó en primer lugar la influencia de la temperatura de calcinación del CuO sintetizado. La Figura 1A muestra los datos de la

producción de H<sub>2</sub> en mmol/g cat a las 5 horas de reacción empleando la mezcla física 1% de CuO (100 °C) y un 99% de TiO<sub>2</sub>, para el CuO sin calcinar y calcinado a 250, 450 y 650 °C, obteniendo una temperatura óptima de calcinación de 250 °C. Temperaturas de calcinación superiores aumentan el tamaño de partícula haciendo que su actividad disminuya. En la Figura 1B están recogidos los datos de producción de hidrógeno a las 5 horas de reacción en función del contenido en CuO de la mezcla física (1, 5 y 10%), tanto para el CuO comercial como para el sintetizado a 100 °C. Un incremento del porcentaje de CuO conllevó un aumento de la producción de H<sub>2</sub>, obteniendo la mayor producción de H<sub>2</sub> para una mezcla 10% de CuO y un 90% de TiO<sub>2</sub>. Además, se probaron todos los CuO sintetizados (calcinaos a 250 °C) en mezclas físicas de proporción 10:90 de CuO:TiO<sub>2</sub>, observándose que el catalizador sintetizado a 100 °C era de mayor capacidad de producción de H<sub>2</sub> y el comercial el de menor. Esto podría asociarse a la diferencia de tamaño de partículas del semiconductor, siendo más activo el de menor tamaño puesto que tiene más partículas de CuO por gramo de catalizador y por lo tanto más aceptores de electrones<sup>3</sup>.

#### 4. Conclusiones

La síntesis de CuO a diferentes temperaturas permitió obtener menor tamaño de partícula que en el CuO comercial (XDR y TEM). El análisis termogravimétrico confirmó la presencia de restos de precursor metálico en el CuO sintetizado, es necesario un paso de calcinación, siendo la temperatura de 250 °C la que conduce a una mayor capacidad de foto-producción de H<sub>2</sub>. La mejor proporción de la mezcla física CuO:TiO<sub>2</sub> sería 10:90, comprobándose, además, que el CuO sintetizado a 100 °C era el sólido de mayor capacidad de producción de H<sub>2</sub>, quizás debido a su menor tamaño de cristalito. Con este trabajo se demostró la efectividad de la mezcla física, puesto que los dos semiconductores por separado no presentaban actividad en la foto-producción de H<sub>2</sub>.

#### Agradecimientos

La financiación de la Fundación Ramón Areces y del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU)). La financiación de la Junta de Andalucía y el fondo Social Europeo (Programa Operativo de Empleo Juvenil 2014-2020).

#### Referencias

- O. Carp, CL. Huisman, A. Reller, Prog solid state Chem. 32 (2004) 33–177.
- V. Gombac, L. Sordelli, T. Montini, JJ. Delgado, A. Adamski, G. Adami, M. Cargnello, S. Bernal, P. Fornasiero, J Phys Chem A. 114 (2009) 3916–25.
- JM. Kum, SH. Yoo, G. Ali, SO. Cho, Int J Hydrogen Energy. 38 (2013) 13541–6.
- J. Zhu, D. Li, H. Chen, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Mater Lett. 58 (2004) 3324–7.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.056

## Improving ORR performances of $\alpha$ -helix proteins using fructose@graphene-oxide nanoplateforms

**Alina M. Balu,<sup>1\*</sup> Ana Franco,<sup>1</sup> Manuel Cano,<sup>2</sup> Juan J. Giner-Casares,<sup>2</sup> E. Rodríguez-Castellón,<sup>3</sup> Alain R. Puente Santiago,<sup>1</sup> Antonio A. Romero<sup>1</sup> and Rafael Luque<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, E-14071 Córdoba, España.

<sup>2</sup>Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Instituto Universitario de Nanoquímica IUNAN, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, E-14071 Córdoba, España.

<sup>3</sup>Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071, Málaga, España.

\*Alina Balu: [go2balua@uco.es](mailto:go2balua@uco.es)

### 1. Introduction

Nowadays, the development of high-performances non-precious electrocatalysts to obtain highly efficient and sustainable fuel cell devices is gaining a continuous interest into the scientific community.<sup>1</sup> Among the most attractive approaches are found the metal-free oxygen reduction reaction (ORR) electrocatalysts, which can eliminate a number of limitations of the conventional Pt electrocatalysts such as acute poisoning effects, low durability and poor scale up. Recently, through a sustainable and low-cost design of nitrogen-doped carbon nanomaterials, a few number of spectacular examples of electrocatalysts with unbeatable properties towards ORR reactions have been fabricated.

Herein, we put forward a novel concept to fabricate N-doped carbon nanomaterials with remarkable electrocatalytic properties towards the ORR reactions. The as synthesized nanomaterials were obtained through an easy and one-pot synthesis of hemoglobin functionalized fructose@graphene-oxide (Fruc@GO) nanocomposites in which the proteins were totally unfolded. Noticeably, both the active pyridinic nitrogen sites of the highly unfolded immobilized proteins and the conductive properties of graphene oxide (GO) are the principal factors of the boosted electrocatalytic yield.

### 2. Experimental

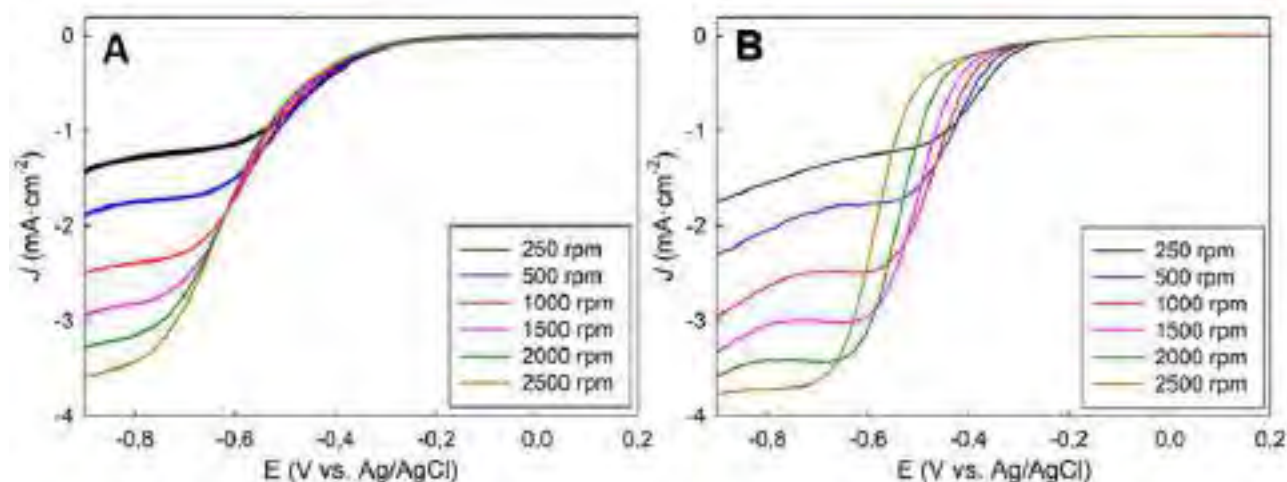
The reaction procedures were performed at two different temperatures, such as room temperature (RT) and 80 °C (HT). In both cases, 5% wt of solid GO was suspended into an acetonitrile solution under vigorous stirring. Then, the reaction was initiated by adding 10 mM of fructose. After 45 min of mixing, ( $5 \cdot 10^{-6}$  M) of hemoglobin (Hb) solution was subsequently added to the reaction mixture. The latter suspension was incubated under controlled temperature and stirred conditions overnight. Afterwards, the sample was centrifuged and the supernatant was discarded. The pellet containing the synthesized biomaterial was resuspended into a fresh acetonitrile solution by a moderate shaking. This purification protocol was repeated three times to assure the complete removal of the physically adsorbed hemoglobins. Finally, the resulting nanobiomaterials (GO-Fruc@Hb-RT and GO-Fruc@Hb-HT) were gently dried and stored until they were needed.

Voltammetric measurements were recorded on an AUTOLAB PGSTAT30 electrochemical analyser using a three-electrode system. A glassy carbon (GC) disc (5 mm in diameter; Pine Instruments Company) were used as working electrodes. A drop of 25  $\mu$ L of sample was loaded onto the clean surface of GC electrode and then dried gently under room temperature. A platinum sheet and an Ag/AgCl electrode were used as counter and reference electrodes, respectively. An aqueous solution of 0.1 M PBS (pH 7.2) was used as supporting

electrolyte. Depending on the experiment, the electrolyte solution was purged prior to electrochemical measurements for 30 minutes using nitrogen (N<sub>2</sub>) or oxygen (O<sub>2</sub>) gas.

### 3. Result s and discussion

In order to deeply explore the ORR electrocatalytic properties of GO-Fruc@Hb-RT and GO-Fruc@Hb-HT nanohybrids, rotating-disk voltammograms (RDVs) were performed in oxygen-saturated 0.1 M PBS buffer (pH 7.2) electrolyte solution at different rotation rates, from 250 to 2500 rpm (Figure 1). The shapes of the RDV-curves obtained for the three-component GO-Fruc@Hb composites were very close to the one reported previously for the multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) chemically functionalized with pyridine groups<sup>2</sup> revealing that the pyridinic N groups of unfolded proteins are the catalytically active sites.



**Figure 1.** Rotating-disk voltammograms of GC electrodes modified with: GO-Fruc@Hb-RT (A) and GO-Fruc@Hb-HT (B) in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 M PBS (pH 7.2) at different rotation rates. Scan rate: 10 mV·s<sup>-1</sup>.

Additionally, the ORR onset potential of the GO-Fruc@Hb-RT and GO-Fruc@Hb-HT nanocomposites showed the higher potential (Table 1) indicating both the high electrocatalytic efficiency of the aforementioned materials and the boosting of the electrochemical oxygen reduction activity of Hb.

**Table 1.** Onset potential values ( $E_{on}$ ) and average number of electrons transferred ( $n_e$ ) for O<sub>2</sub> molecules obtained at -0.75 V for the nanocomposites.

Catalysts	$E_{on}$ (V)	$n_e$ at -0.75V
Glassy Carbon (GC)	-0.324	2.1
Hemoglobin (Hb)	-0.321	2.9
Graphene Oxide (GO)	-0.237	2.2
Fruc@GO	-0.237	2.4
GO-Fruc@Hb-RT	-0.139	2.6
GO-Fruc@Hb-HT	-0.139	3.2

### 4. Conclusions

A new type of electrocatalytic active biomaterials were developed using one-pot synthesis of hemoglobin-functionalized Fruc@GO nanocomposites and taking advantages of the properties of denatured proteins on the top of Fruc@GO nanoplateforms. The novel materials showed an outstanding ORR bioelectrocatalytic behavior opening new ways towards the fabrication of advanced interfaces for energy related applications.

### References

1. J. Zhang, G. B. Chen, K. Mullen and X. L. Feng, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1800528.
2. G. Tuci, C. Zafferoni, A. Rossin, A. Milella, L. Luconi, M. Innocenti, L. T. Phuoc, D. V. Cuong, P. H. Cuong and G. Giambastian, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 3460-3470.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.057

## Preconcentración de metano procedente de una corriente de venteo de la minería del carbón para su valorización química

David Ursueguía , Eva Díaz\*, Salvador Ordóñez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Oviedo, España

\* diazfeva@uniovi.es

### 1. Introducción

El metano del aire de ventilación de las minas (VAM) contribuye al efecto invernadero. Este gas de venteo presenta un contenido muy bajo de CH<sub>4</sub> (0.1-1% vol.), estimándose estas emisiones en, aproximadamente, 15 Mt / año<sup>1</sup>. Por tanto, la utilización del VAM no solo puede reducir la emisión de gases de efecto invernadero, sino también proporcionar un beneficio económico adicional al poder utilizarlo bien como fuente de energía o como materia prima para la obtención de otros productos químicos, tales como el metanol. Sin embargo, dada su baja concentración, se requiere de una primera fase de concentración, siendo la adsorción la tecnología más prometedora a tal fin. A la hora de diseñar un proceso de adsorción, se debe tener en cuenta: (a) la capacidad máxima de adsorción del material respecto al adsorbato; (b) la cinética de adsorción; (c) los requerimientos energéticos del proceso a partir de cálculos entálpicos; y, (d) la selectividad respecto al resto de componentes de la mezcla alimentada.

Con estos antecedentes, el objetivo de este trabajo consiste en estudiar la capacidad de adsorción del metano y del nitrógeno (dado que es el componente mayoritario de la corriente de venteo) sobre tres polímeros de coordinación (MOFs) comerciales (Basolite F300, Basolite C300 y Basolite A100), así como las relaciones entre parámetros característicos del proceso de adsorción.

### 2. Experimental

La capacidad de adsorción de ambos gases se ha determinado mediante los ensayos de adsorción de metano y nitrógeno, a presión atmosférica, en una termobalanza, TG-DSC, modelo Sensys de Setaram. Asimismo, mediante análisis DSC se obtuvieron las entalpías de reacción.

Las muestras se pretrataron in situ a 463 K con un flujo de helio de 20 mL/min durante una hora, antes de hacer que la temperatura descendiese hasta 298 K para proceder al ensayo de adsorción. Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo con un flujo constante de 20 mL/min de adsorbato, a una temperatura de 298 K y a una presión de 0.1 MPa.

### 3. Resultados y discusión

El MOF Basolite C300, con una estructura HKUST-1, presenta una superficie específica de 2100 m<sup>2</sup>/g, el Basolite F300, presenta una superficie BET de 1600 m<sup>2</sup>/g, y por último, el Basolite A100, con una estructura MIL-53(Al), presenta una superficie específica ligeramente inferior al F300<sup>2</sup>. La capacidad máxima de adsorción de metano para cada uno de los adsorbentes a 25 °C se presenta en la Figura 1, y en la Figura 2, para el caso del nitrógeno.

Asimismo, las curvas pueden ajustarse a cinéticas de adsorción de pseudoprimer orden, obteniendo unas constantes 7·10<sup>-5</sup>, 6·10<sup>-5</sup> y 8·10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> para el metano, respectivamente y 1·10<sup>-4</sup>, 6·10<sup>-5</sup> y 4·10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> para el nitrógeno. Los ajustes para estas cinéticas de pseudoprimer orden son muy buenos, como se intuye en la forma de la gráfica (r<sup>2</sup>=0.98, 0.98 y 0.58 para el metano y r<sup>2</sup>=0.99, 0.90 y 0.78 para el nitrógeno).

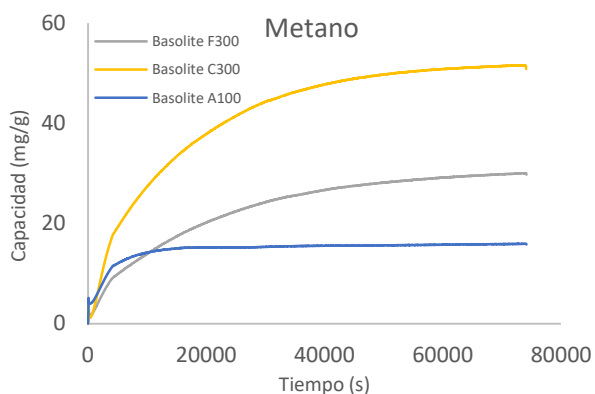


Figura 1. Capacidad máxima adsorción metano

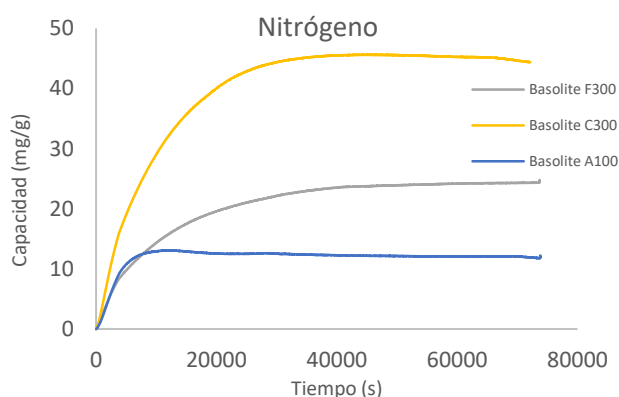


Figura 2. Capacidad máxima adsorción nitrógeno

La mayor constante es la correspondiente con el Basolite A100, debido a que se trata del adsorbente que requiere un menor tiempo para alcanzar la saturación, siendo también el que menor capacidad presenta (15.95 mg/g para el metano y 13.08 mg/g para el nitrógeno), lo que está relacionado con su menor superficie específica. A partir de los valores aportados por las gráficas se pueden obtener relaciones entre constantes cinéticas, así como entre capacidades máximas para cada adsorbente, lo que se puede observar en la Tabla 1. También es posible observar en la Figura 3 los valores de entalpía de adsorción, pudiendo obtener a partir de dichos valores la relación de entalpías respecto a cada gas, como se indica en la Tabla 1.

Las entalpías de adsorción más elevadas se corresponden con el Basolite C300, por tanto, aquel que presenta el enlace más fuerte con el adsorbato, y por tanto, más selectivo para la recuperación del metano.

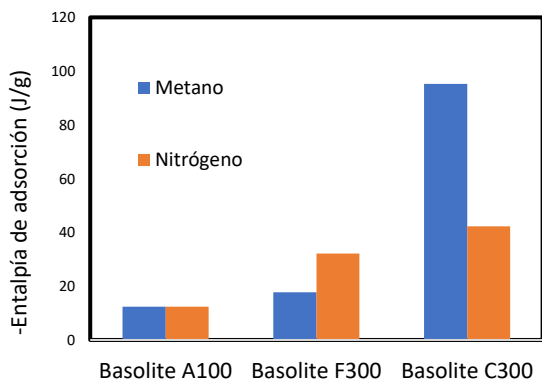


Figura 3. Entalpías de adsorción

Tabla 1. Relaciones metano/nitrógeno

	Relación capacidad (CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> )	Relación entalpía (CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> )	Relación ctes. cinéticas (CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> )
Basolite A100	1.31	0.99	0.2
Basolite C300	1.14	2.25	0.7
Basolite F300	1.22	0.55	1

#### 4. Conclusiones

Los MOFs se plantean como materiales prometedores para la adsorción selectiva de metano procedente de mezclas pobres, si bien aún queda un largo camino por recorrer tanto en lo concerniente al estudio de la selectividad frente a otros gases usualmente presentes en los VAM, como en lo concerniente a la capacidad de adsorción.

#### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer la financiación por parte del proyecto RFCS2016-METHENERGY.

#### Referencias

1. J.S. Bae, S. Su, X.X. Yu, Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 6043-6049.
2. Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5657-5678.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.058

## Catalizadores anódicos nanoestructurados preparados por *magnetron sputtering* para la electrólisis de agua con membranas de intercambio aniónico

E. López-Fernández<sup>1</sup>, J. Gil-Rostra<sup>2</sup>, J. P. Espinós<sup>2</sup>, A.R. González-Élipe<sup>2</sup>, F. Yubero<sup>2</sup>, A. de Lucas-Consuegra<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, España

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC-Universidad de Sevilla, Sevilla, España

\*Autor principal: Antonio.Lconsuegra@uclm.es

### 1. Introducción

En la actualidad una de las alternativas medioambientalmente sostenibles para la obtención de hidrógeno es la electrólisis de agua asociada con el uso de fuentes de energía renovables. Existen diferentes tipos de electrólisis de agua, siendo los electrolizadores tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) y los de tipo alcalino los más utilizados actualmente. Sin embargo, los electrolizadores tipo AEM (*Anion Exchange Membrane*) resuelven los problemas más significativos relacionados con los otros dos tipos de electrólisis. La electrólisis tipo AEM permite la sustitución de catalizadores nobles (platino o similares), por otros materiales más económicos y permite además utilizar corrientes de agua con baja concentración de electrolito<sup>1</sup>. Por todo ello, el objeto de esta investigación es la preparación de catalizadores anódicos mediante la técnica de *magnetron sputtering*. Esta técnica de fabricación presenta ventajas comparada con los métodos tradicionales ya que produce capas ultra-finas de catalizador anódico y catódico, con una nanoestructura controlada y elevada porosidad, lo que permite un incremento de la actividad específica del catalizador<sup>2</sup>. En este estudio, se han preparado diferentes tipos de catalizadores anódicos basados en mezclas de óxidos de cobre y cobalto o basados en níquel mediante la técnica de *magnetron sputtering*. Estos catalizadores han sido caracterizados mediante una gran variedad de técnicas de análisis de superficie, técnicas electroquímicas y finalmente han sido escalados a un electrolizador tipo AEM con una superficie de electrodo de 6,25 cm<sup>2</sup>.

### 2. Experimental

La preparación de los electrodos se llevó a cabo a temperatura ambiente a través de deposición física de vapor por *magnetron sputtering*. Para ello, se utilizó una cámara de vacío donde se situaron los sustratos en un porta-muestras rotatorio con el fin de obtener muestras homogéneas. Se utilizaron dos geometrías de deposición de forma individual o como co-deposición en el caso de las muestras de óxidos de cobre y cobalto. El blanco de Co, Cu o Ni fue situado perpendicular al plano del porta-muestras (configuración normal) como se observa en la Figura 1a) o en configuración de ángulo oblicuo, donde se obtiene una estructura más porosa (Figura 1b y c)). Para la deposición se utilizaron plasmas de Ar, O<sub>2</sub>/Ar, o H<sub>2</sub>O/Ar. Los diferentes electrodos fueron testeados inicialmente en una semicelda electroquímica, con el fin de realizar una selección previa. La semicelda electroquímica consiste en un electrodo de trabajo con un área de 1 cm<sup>2</sup>, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl, 3 M, Metrohm®) y un contra-electrodo de platino (Metrohm®). Posteriormente, los catalizadores anódicos y catódicos seleccionados fueron escalados en una celda de electrólisis tipo AEM. Para ello, se prepararon diferentes ensamblajes membrana-electrodos, MEAs (*Membrane Electrode Assembly*), y se estudiaron los diferentes parámetros operativos del proceso.

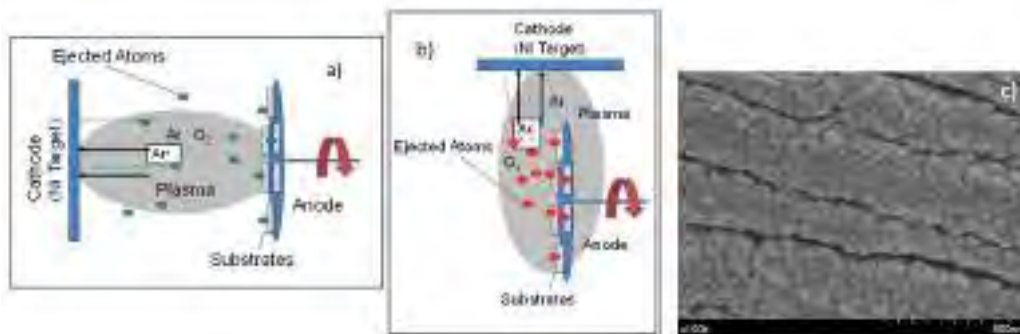


Figura 1. Diagrama de proceso del *magnetron sputtering*: a) configuración normal, b) configuración de ángulo oblicuo, c) imagen SEM de un electrodo de Ni depositado sobre papel de carbón por *magnetron sputtering* en configuración de ángulo oblicuo.

### 3. Resultados y discusión

En la configuración de semicelda electroquímica, se llevó a cabo el estudio de la influencia de diferentes parámetros de reacción como la influencia de la proporción Cu/Co, la influencia de la geometría de deposición en el caso de los electrodos de Ni, la influencia de la temperatura de cristalización o el espesor de la película. A modo de ejemplo, las Figura 2a) y 2b) muestran la comparativa entre las voltametrías cíclicas (CV) de un electrodo de Ni metálico preparado mediante *magnetron sputtering* en configuración normal y de ángulo oblicuo, respectivamente. Se pueden observar claramente los picos de oxidación y reducción de Ni, además de un gran actividad electrocatalítica en la reacción de evolución de O<sub>2</sub> en el caso de la muestra depositada en ángulo oblicuo alcanzando unos valores de densidad de corriente cercanos a 25 mA·cm<sup>-2</sup> para un valor de potencial aplicado de 700 mV. Además, se llevó a cabo una exhaustiva caracterización de los electrodos, tanto sin usar, como tras su testeo electroquímico. Se realizaron análisis por XPS, IR o SEM, entre otros. Esta caracterización, junto con experimentos de reproducibilidad llevados a cabo en semicelda electroquímica, permitió verificar la estabilidad de los materiales bajo condiciones de reacción. Finalmente, los electrodos con mejor comportamiento electroquímico, se escalaron a celda de electrólisis usando una membrana de intercambio aniónico comercial Fumapem (Figura 2c). Puede observarse como se obtuvo una elevada actividad electrocatalítica, alcanzándose valores de densidad de corriente de 100 mAcm<sup>-2</sup>.

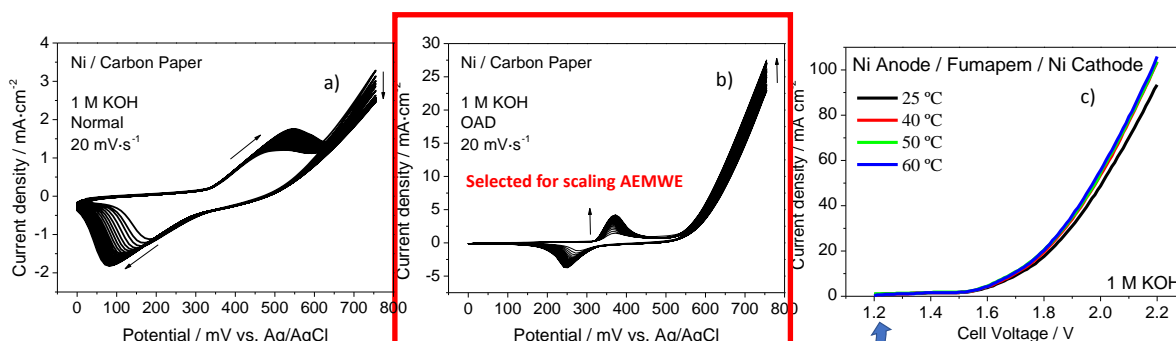


Figura 2. CV de un catalizador anódico de Ni metálico fabricado en configuración normal (a), en configuración oblicua (b) y efecto de la temperatura en el escalado a un electrolizador tipo AEMWE con el electrodo seleccionado como óptimo.

### 4. Conclusiones

Se ha empleado la técnica de deposición de *magnetron sputtering* en la fabricación de electrodos nanoestructurados. Los resultados alcanzados de actividad específica en un electrolizador tipo AEMWE para producción hidrógeno son uno de los más altos reportados en bibliografía.

### Referencias

1. X. Wu, K. Scott, J. Material Chemistry 21 (2011) 12344-12351.
2. E. López-Fernández, J.Gil-Rostrera, J.P. Espinós, A.R. González-Élpe, F. Yubero, A. de Lucas-Consuegra, J. Power Sources 415 (2019) 136-144.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.059

## Producción sostenible de hidrógeno mediante reformado electroquímico de etanol sin membrana

Estela Ruiz-López<sup>1</sup>, Ernesto Amores<sup>2</sup>, Fernando Dorado<sup>1</sup>, Antonio De Lucas-Consuegra<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Dpto de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda Camilo José Cela, 12 13071 Ciudad Real, España

<sup>2</sup>Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2), Prolongación Fernando El Santo s/n, 13500 Puertollano, Ciudad Real, España

\*Antonio.LConsuegra@uclm.es

### 1. Introducción

El hidrógeno se ha postulado en los últimos años como una de las energías limpias y renovables más importantes. Entre los diversos procesos posibles para su producción, el reformado catalítico con vapor de metano es el más utilizado en la industria. Sin embargo, este proceso requiere de etapas adicionales de purificación de la corriente de salida, que sumado a las altas temperaturas de reacción (200 - 1000 °C) y a las emisiones motiva la búsqueda de otras alternativas a dicho proceso. En los últimos años, el reformado electroquímico de bioalcoholes se ha convertido en una alternativa atractiva, debido a la posibilidad de emplear corrientes derivadas de biomasa y al menor consumo energético frente a la electrólisis de agua<sup>1</sup>. En estudios anteriores, estos sistemas utilizaron configuraciones de ensamblajes membrana-electrodo (MEAs). Las membranas, encargadas del transporte de iones así como de la separación entre las cámaras anódica y catódica del reactor, son uno de los componentes más críticos del sistema: el alto coste de las celdas y su limitada vida útil dependen de ellas. El objetivo de este trabajo es el estudio de la producción de hidrógeno puro en un sistema sin membrana. Para ello, el electrolito sólido polimérico (membrana) es sustituido por un electrolito líquido, creando una configuración con solo una cámara de reacción (Figura 1), simplificando así el sistema y su posterior escalado. De este modo, se ha estudiado la influencia de las principales condiciones de reacción, así como la estabilidad del sistema y de los catalizadores empleados.

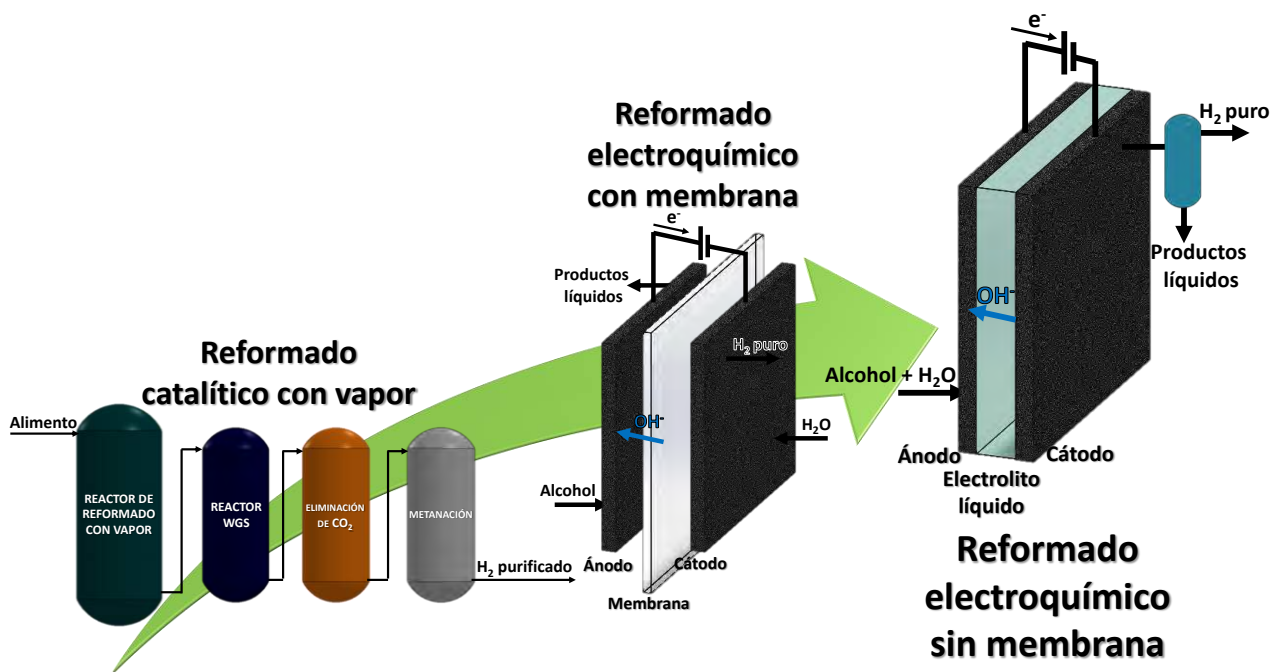


Figura 1. Alternativas en la producción de H<sub>2</sub> a partir de etanol hasta la configuración actual sin membrana.

## 2. Experimental

Catalizadores comerciales de Pd y Pt soportados en Carbon Vulcan XC-72 fueron usados como catalizadores anódico y catódico respectivamente. Ambos catalizadores se disolvieron con isopropanol formando dos tintas que fueron impregnadas en papel de carbono con un aerógrafo. La carga metálica de los mismos fue de  $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , y fue comprobada antes y después de los experimentos mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica. La estructura de las películas de Pd/C y Pt/C fue también caracterizada antes y después de los experimentos mediante Difracción de Rayos X. Todos los experimentos fueron realizados en una celda de electrolisis con un área geométrica del electrodo activo de  $10,5 \text{ cm}^2$ . Los catalizadores anódico y catódico se introdujeron entre marcos de teflón y de PTFE para asegurar el sellado de la celda y evitar cortocircuitos, formando así una configuración con una sola cámara. Se alimentaron diferentes disoluciones acuosas de etanol, utilizando como electrolito líquido KOH. Se realizaron diferentes experimentos electroquímicos (voltametrías lineales, series galvanostáticas) para evaluar la viabilidad y estabilidad del sistema.

## 3. Resultados y discusión

La composición de la fase gas obtenida y la velocidad de producción de hidrógeno se estudiaron mediante experimentos en series galvanostáticas, aplicando durante 20 min intensidades entre 0,5 y 1 A (Figura 2 a). La fase gas, tras ser separada de la fase líquida, se midió y se analizó en un cromatógrafo de gases. Las velocidades de producción obtenidas fueron comparadas con las calculadas mediante la Ley de Faraday, obteniendo valores de eficiencias faradaicas del 100% en todas las intensidades aplicadas. Asimismo, los resultados de todos los análisis de la fase gas confirmaron que una pureza del 100 % de  $\text{H}_2$  fue obtenida en todos los casos. La influencia de la concentración del electrolito y del alcohol fue uno de los parámetros estudiados (Figura 2 b), observándose un máximo ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ EtOH} + 4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) para el cual la conductividad iónica era adecuada y no existían limitaciones por transferencia de materia. Por último, la estabilidad de la estructura de las películas de Pd/C y Pt/C se comprobó mediante DRX antes y después de los experimentos, observándose los picos característicos de difracción en ambos casos y sin alteraciones en los mismos.

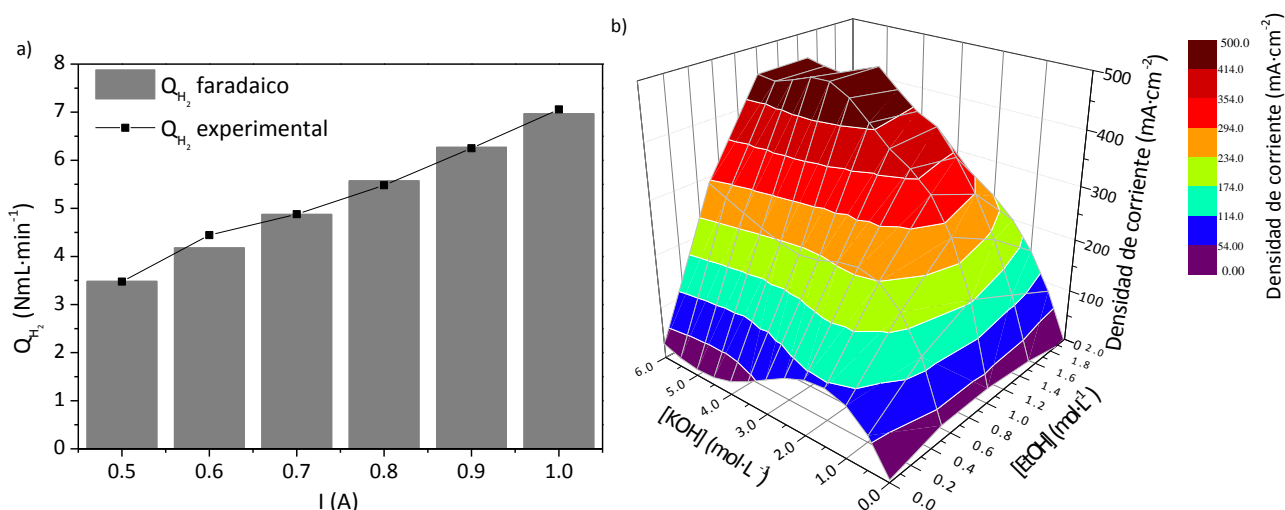


Figura 2. a) Series galvanostáticas: producción de  $\text{H}_2$  vs. intensidad aplicada,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . b) Influencia de la composición de etanol y KOH vs. densidades de corriente obtenidas. Potencial aplicado =  $1,4 \text{ V}$ .  $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4. Conclusiones

La principal conclusión obtenida de este trabajo es la viabilidad de la obtención de una corriente pura de hidrógeno utilizando una celda de electrólisis compuesta por una sola cámara de reacción y un electrolito líquido alcalino. El uso de este sistema simplifica el posible escalado del mismo además de mejorar la estabilidad al no utilizar una membrana polimérica como electrolito.

## Referencias

1. A. Caravaca, A. de Lucas-Consuegra, A.B. Calcerrada, J. Lobato, J.L. Valverde, F. Dorado, Appl. Catal., B. 134-135 (2013) 302-309.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.060

## Síntesis de una Membrana Compuesta de Capa Fina en Ambas Superficies Externa e Interna de una Fibra Hueca para Microfiltración

Carlos Echaide-Górriz<sup>1</sup>\*, Carlos Téllez<sup>1</sup>, Joaquín Coronas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente, e Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, España

\*Autor principal: [cechaide@unizar.es](mailto:cechaide@unizar.es)

### 1. Introducción

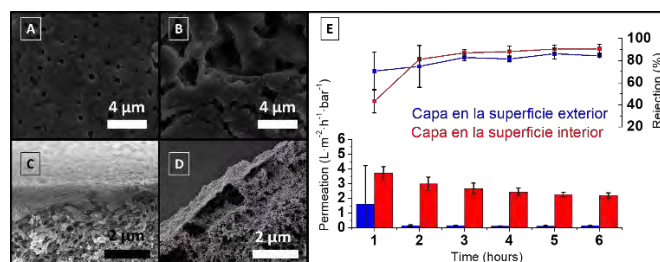
En este trabajo se quiere lograr la síntesis de la capa fina de poliamida en la superficie interior y exterior de un soporte de fibra hueca para microfiltración, continuando publicaciones anteriores.[1, 2] Ambas superficies tienen propiedades de tamaño de poro superficial y rugosidad muy diferentes entre sí (ver Fig. 1A y 1B para la superficie exterior e interior respectivamente), por lo que se quiere analizar el efecto de ambas sobre la síntesis de la capa fina, y las consecuencias en la separación de una disolución acuosa.

### 2. Experimental

Las membranas compuestas de fibra hueca se sintetizaban mediante polimerización interfacial. Para lograr la capa fina en la superficie exterior de la fibra, la síntesis se realizaba por inmersión, mientras que para lograrla en la superficie interior, por microfluídica. Las membranas sintetizadas se caracterizaron mediante SEM, AFM, TEM y nanofiltración en continuo de una disolución de Naranja de Acridina (260 g/mol) en agua.

### 3. Resultados y discusión

Morfológicamente, la diferencia más evidente entre las dos capas de poliamida formadas estaba en los espacios vacíos que la capa de poliamida tenía debajo. Cuando esta se formaba en la superficie exterior (ver Fig. 1C), los espacios inferiores eran pequeños y difíciles de distinguir. Sin embargo, cuando la capa se formaba sobre la superficie interior, los espacios dejados eran mucho más grandes (visibles a simple vista, ver Fig. 1D). Esta diferencia en la morfología es la que probablemente tuviera una influencia determinante en los valores de permeación y rechazo de ambas capas (ver Fig. 1E).



**Figura 1.** Imagen de SEM de la superficie exterior (A) e interior (B) de la fibra hueca. Imagen transversal de la capa fina de poliamida sobre la superficie exterior (C) e interior (D) de la fibra hueca. Permeación y rechazo de naranja de acridina (260 Da) de ambas membranas compuestas de capa fina (E)

### 4. Conclusiones

Se ha logrado por primera vez de forma satisfactoria la síntesis de una capa fina en una superficie con grandes poros superficiales (> 1 μm). A través de la microscopía SEM, se ha podido observar las morfologías que justifican los resultados obtenidos en nanofiltración a través de las membranas sintetizadas.

### Referencias

1. S. Verissimo, K. V. Peinemann and J. Bordado, *Desalination*. 184 (2005), 1-11
2. A. Parthasarathy, C. J. Brumlik, C. R. Martin and G. E. Collins, *Journal of Membrane Science*. 94 (1994), 249-254

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.061

## Benign-by-Design Solventless Mechanochemical Synthesis of Three-, Two-, and One-Dimensional Hybrid Perovskites

**Alexander D. Jodlowski<sup>1,2</sup>, Alfonso Yépez<sup>2</sup>, Rafael Luque<sup>2</sup>, Luis Camacho<sup>1</sup>, Gustavo de Miguel<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup> Department of Physical Chemistry and Applied Thermodynamics, University of Cordoba, Spain.

<sup>2</sup> Department of Organic Chemistry, Cordoba, Spain.

\*Principal author: q82dajoa@uco.es

Published in *Angewandte Chemie International Edition*, DOI: 10.1002/anie.201607397

### 1. Introduction

Organic–inorganic hybrid perovskites have attracted significant attention owing to their extraordinary optoelectronic properties with applications in the fields of solar energy, lighting, photodetectors, and lasers. The rational design of these hybrid materials is a key factor in the optimization of their performance in perovskite-based devices. Herein, a mechanochemical approach is proposed as a highly efficient, simple, and reproducible method for the preparation of four types of hybrid perovskites, which were obtained in large amounts as polycrystalline powders with high purity and excellent optoelectronics properties. Two archetypal three-dimensional (3D) perovskites ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ ) were synthesized, together with a bidimensional (2D) perovskite ( $((\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{PbI}_4)$ ) and a “double-chain” one-dimensional (1D) perovskite ( $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{PbI}_3$ ), whose structure was elucidated by X-ray diffraction.

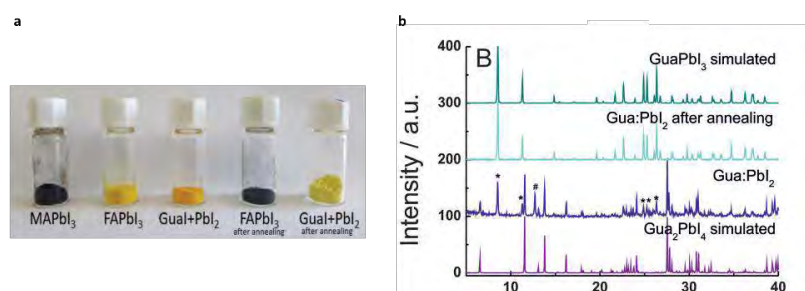
### 2. Experimental

All the perovskite powders were synthesized by grinding an organic salt ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (MAI),  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$  (FAI) and  $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{I}$  (Gual)) and  $\text{PbI}_2$  (stoichiometric ratio 1:1) in an electric ball mill (Retsch, model: Planetary Ball Mill PM-100, stainless steel grinding jar with a volume of 125 ml and 16 stainless steel balls, diameter size 10 mm) Figure 1a shows a photograph of the black powder synthesized with MAI (left), the light-yellow powder synthesized with FAI (center left), and the intense-yellow powder synthesized with Gual (center). We annealed all powders up to approximately 170 °C in an oven and then cooled them down to room temperature to explore potential phase transitions or further chemical reactions that could potentially take place in the materials. The powder prepared with FAI turned black at approximately 150 °C and remained black upon cooling to 30 °C (Figure 1a). The black color of the powders prepared with MAI and FAI agrees well with those reported for the well-known 3D hybrid perovskites  $\text{MAPbI}_3$  and  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  prepared by other synthetic protocols.<sup>[1-3]</sup>

### 3. Results and Discussion

We subsequently characterized the crystalline powders obtained from the mechanosynthesis process by X-ray diffraction (XRD) studies to investigate the nature and purity of the perovskite materials. The experimental XRD pattern for the powder prepared with MAI revealed a tetragonal structure of the 3D hybrid  $\text{MAPbI}_3$  perovskite upon comparison with the previously reported simulated structure pattern ( $I4/mcm$  space group). Powder patterns for samples prepared with FAI and  $\text{PbI}_2$  at room temperature as well as the simulated pattern for the  $\delta$ -phase of the  $\text{FAPbI}_3$  structure. Excellent agreement was observed between the two patterns, with no residual reflection peaks from any other concurrent structure, thus demonstrating the

presence of a pure phase obtained under ball milling. The absence of impurities in this material can contribute to its rapid implementation in optoelectronics. However, at higher temperature,  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> is transformed into the  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> phase with excellent photophysical properties for electronic applications. Hybrid perovskite (Gua<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> stoichiometry) with orthorhombic symmetry.<sup>[4]</sup> XRD pattern for the as-prepared powder with Gual, with no signal of unreacted Gual and a moderate peak at 12.7° indicating the presence of some PbI<sub>2</sub>. Interestingly, most of the remaining peaks in the XRD pattern can be reasonably assigned to a previously reported bidimensional (2D) hybrid perovskite (Gua<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> stoichiometry) with orthorhombic symmetry.<sup>[4]</sup> Unlike the 3D hybrid perovskites synthesized with MAI and FAI, this 2D hybrid perovskite consists of corrugated sheets of the (PbI<sub>4</sub>)<sub>n</sub><sup>2-</sup> polyanion, with the Gua cations enclosed in voids and channels between the neighboring sheets. To induce the full reactivity of PbI<sub>2</sub> to obtain a pure phase, we carried out the annealing process at 170 °C for 300 min and thus obtained the previously described pale-yellow powder. XRD patterns revealed the complete disappearance of the PbI<sub>2</sub> reflection peak at 12.7°. In principle, a reaction may take place within the 2D hybrid perovskite during annealing, as PbI<sub>2</sub> is thermally stable up to 300 °C. The loss of all reflection peaks assigned to the 2D hybrid perovskite upon heating proved the previous assumption. Simultaneously, new reflection peaks appeared in the final XRD pattern, which seemed to correspond to the product of the reaction PbI<sub>2</sub>+Gua<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (Figure 1b). The powder obtained from the annealing process turned orange when heated to 170 °C. This behavior has been reported previously for the formation of GuaPbI<sub>3</sub> perovskite phases, although no further information concerning its structure was provided to date.



**Figura 1. a)** Photograph of the different as-prepared powders synthesized by ball milling. The black powder containing FAI (center-right vial) and the pale-yellow powder with MAI (right vial) were obtained by heating the corresponding as-prepared powders at 170 °C, followed by cooling to room temperature. **b)** XRD patterns of the as-prepared powder with Gual:PbI<sub>2</sub> at 30 °C (blue line) and after the annealing process at 160 °C (light-blue line). The simulated XRD patterns of Gua<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> and GuaPbI<sub>3</sub> are shown for comparison. The hash sign (#) indicates the reflection peak of PbI<sub>2</sub>. The stars indicate reflection peaks from the GuaPbI<sub>3</sub> structure.

#### 4. Conclusions

In conclusion, the proposed mechanochemical synthesis offers a simple, efficient, and highly reproducible approach for the design of advanced hybrid perovskites, including 3D, 2D, and 1D materials. This solventless synthetic method is expected to pave the way for the further discovery and design of novel perovskite materials with useful properties, as currently under investigation by our research group. Additionally, the facile and cost-efficient preparation of large quantities of the perovskite materials (ca. 5–10 g per batch) remarkably simplifies their use in unexplored strategies for optoelectronics applications.

#### References

1. T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel, T. J. White, *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 5628 – 5641.
2. M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. Di Pumpo, T. C. Hansen, *Chem. Commun.* 2015, 51, 4180 – 4183.
3. Q. Han, S.-H. Bae, P. Sun, Y.-T. Hsieh, Y. Yang, Y. S. Rim, H. Zhao, Q. Chen, W. Shi, G. Li, Y. Yang, *Adv. Mater.* 2016, 28, 2253 – 2258
4. M. Szafran' ski, A. Katrusiak, *Phys. Rev. B* 2000, 61, 1026 – 1035.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.062

## Adsorción de terpenos empleando ciclodextrina intercalada en hidrotalcitas

**D. Cosano\***, M.D. Esquivel, J. Amaro-Gahete, F.J. Romero-Salguero, C. Jimenez-Sanchidrián, J.R. Ruíz

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUNAN, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España

\*q92cohid@uco.es

### 1. Introducción

En geología, los hidróxidos doble laminares (HDLs) son minerales arcillosos inorgánicos con tamaños de partícula cercanos a 2  $\mu\text{m}$ . Los HDLs son capaces de actuar como intercambiadores de iones. Este intercambio iónico es de tipo topotáctico, de manera que, la estructura de la lámina se conserva, mientras que los enlaces más débiles correspondientes a los aniones de la interlámina se rompen.

Para hacer más exitoso el proceso de intercambio iónico, es necesario que el anión a intercalar presente una mayor afinidad (en términos de cargas electrostáticas) hacia las láminas metálicas que los aniones de las sales metálicas precursoras [1].

La intercalación de sulfato de ciclodextrina en HDLs da lugar a un nuevo tipo de fase estacionaria con elevada capacidad de adsorción de compuestos orgánicos no iónicos. De este modo, es posible la formación de complejos de inclusión de diferentes compuestos de interés, como los profenos o los terpenos en el interior de la cavidad de la ciclodextrina [2].

Por tanto, estos sólidos son considerados buenos adsorbentes, para compuestos farmacológicos, permitiendo un proceso de separación y purificación de estos, además son útiles desde el punto de vista de la descontaminación de vertidos en la industria farmacéutica.

### 2. Experimental

La síntesis del hidróxido doble laminar (HDL) fue realizado siguiendo el método de coprecipitación [3]. El producto obtenido, conteniendo nitrato en su región interlaminar se ha denominado MgAl-NIT. La intercalación de la ciclodextrina se ha llevado a cabo por un método de intercambio iónico, para lo cual, el HDL de Mg/Al sintetizado conteniendo el anión nitrato en su interior fue sometido a un tratamiento a 60  $^{\circ}\text{C}$  durante 48 h en una disolución acuosa conteniendo la sal sódica del sulfato de  $\beta$ -ciclodextrina. Este sólido se ha denominado MgAl-CD. La caracterización de los dos HDLs se ha realizado empleado diferentes técnicas instrumentales (difracción de rayos X, espectroscopia Raman, ATG-ATD, etc.).

Una vez obtenido el sólido, pasamos a realizar los ensayos de adsorción con diferentes terpenos, los cuales son compuestos residuales procedentes de la industria farmacéutica, tales como el nerol, geraniol y linalool. Para ello se dispersaron 10 mg de MgAl-CD en 100 ml de una disolución de 50 ppm de terpeno. El seguimiento de la adsorción fue llevado a cabo mediante CG-FID.

### 3. Resultados y discusión

La figura 1a muestra los difractogramas de rayos X de los sólidos de partida (HT-NIT) y del intercambiado con la sal sódica del sulfato de  $\beta$ -ciclodextrina. El patrón de difracción de rayos X para el HDL conteniendo nitrato

es el típico que cabría obtener para un hidróxido doble laminar conteniendo nitrato en su región interlaminar [4]. Como consecuencia de la inserción de la molécula orgánica, mucho más voluminosa que el nitrato, en la región interlaminar, provoca un desplazamiento de la distancia interlaminar, lo que lleva un desplazamiento de las bandas de difracción basales a valores de  $2\theta$  más bajos, como se puede observar en la figura 1b.

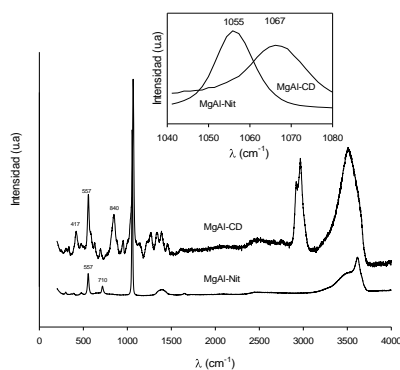


Figura 2. Espectros Raman de los HDLs

La figura 2 muestra el espectro Raman del HDL conteniendo nitrato en su región interlaminar. La banda a  $557\text{ cm}^{-1}$  se ha asignado a las vibraciones de red de las láminas octaédricas de tipo brucita, Al-O-Mg y aparece en todos los HDLs de MgAl. Las bandas a  $1055$  y  $710\text{ cm}^{-1}$  han sido asignadas a las vibraciones del anión nitrato. Como consecuencia del proceso de intercambio aniónico, la banda asignada a la vibración del nitrato es sustituida por una banda intensa a  $1071\text{ cm}^{-1}$  asignable a la vibración de tensión de los enlaces S-O de l

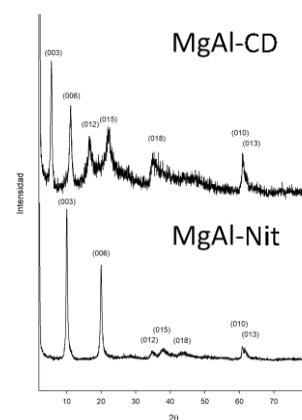


Figura 1. DRX de los HDL

Se han realizado diversos ensayos de adsorción, con terpenos, utilizando como adsorbente el sólido denominado MgAl-CD. A modo de ejemplo, en la figura 3 se muestran los resultados obtenidos en la adsorción del nerol, geraniol y linalool, pudiendo observarse como la velocidad de adsorción de cada uno de los terpenos es diferente entre sí, lo que nos induce a que la estructura de los diferentes terpenos influye en la cinética de adsorción de estos en el sólido.

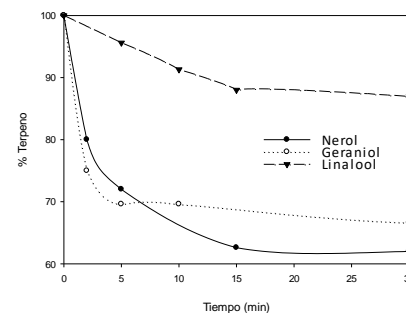


Figura 3. Adsorción de terpenos

#### 4. Conclusiones

El método de síntesis de coprecipitación permite la obtención de un HDL de Mg/Al de una manera sencilla, rápida y barata. El cual nos permite, mediante un método de intercambio iónico, obtener un nuevo sólido, a base de láminas de hidróxido doble laminar de magnesio y aluminio con sulfato de b-ciclodextrina intercalado en su región interlaminar. Este nuevo MgAl-CD muestra unas excelentes propiedades para la retención por adsorción de compuestos orgánicos de interés biológico, entre los que se encuentran los terpenos.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen las ayudas concedidas por la Fundación Ramón Areces, Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346) y Fondos Feder.

#### Referencias

1. S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305–11.
2. J. Wang, M. Wei, G. Rao, D.G. Evans, X. Duan, *J Solid State Chem.* 177 (2004) 366–71.
3. C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz, *Appl. Catal. A: General* 469 (2014) 367.
4. C. Jiménez-Sanchidrián, J. M. Hidalgo, J. R. Ruiz, *Appl. Catal. A: Gen.* 303 (2006) 23-28.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.063

## Degradación reductiva de azul de metileno catalizada por Pd soportado sobre montmorillonita pilareada con Ti dopado con Cu.

Beatriz González<sup>1</sup>, Miguel Ángel Vicente<sup>1</sup>\*, Antonio Gil<sup>2</sup>, Annuh Joseph<sup>3</sup>, Kannan Vellayan<sup>3</sup>

<sup>1</sup> GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca

<sup>2</sup> INAMAT-Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Government College Kattappana, Kerala 685508, India

\*mavicente@usal.es

### 1. Introducción

La contaminación por colorantes orgánicos supone un potencial peligro ecotóxico y afecta a los humanos mediante el transporte a través de la cadena alimentaria. La mayoría de estos colorantes son reconocidos como carcinógenos potenciales. Sin embargo, al menos el 15% de los colorantes empleados por las diferentes industrias son descargados en las corrientes de aguas superficiales.<sup>1</sup>

Estos colorantes causan una contaminación ambiental considerable ya que no pueden degradarse mediante procesos biológicos debido a sus complejas estructuras aromáticas. Además de sus propiedades toxicológicas, una concentración muy baja puede impedir la penetración de la radiación solar en el agua dificultando la fotosíntesis de la vida acuática.<sup>2,3</sup>

El azul de metileno (MB) es un colorante que se usa para teñir papel y para tonificar los colores de seda. Además, se ha utilizado en veterinaria y en medicina para varios procedimientos terapéuticos y de diagnóstico, y se utiliza clínicamente para tratar la metahemoglobinemia, la intoxicación con cianuro, nitrato o monóxido de carbono e incluso para algunos trastornos psiquiátricos, entre otras indicaciones.

Los minerales arcillosos son materiales que están fácilmente disponibles en la naturaleza y se utilizan como adsorbentes, agentes de decoloración, intercambiadores de iones, tamices moleculares o catalizadores.<sup>4</sup> Pueden utilizarse como catalizadores en la eliminación de contaminantes, como consecuencia de su alta superficie específica, su alta capacidad de adsorción y la disponibilidad de centros activos. En este contexto, en este trabajo se estudia la degradación de azul de metileno utilizando un catalizador de paladio soportado sobre una montmorillonita pilareada con titanio y dopada con cobre.

### 2. Experimental

Para la preparación del catalizador (MtTiCuPd500), la disolución del policatión de Ti se preparó mediante la adición lenta, con agitación vigorosa, de  $\text{TiCl}_4$  (con presencia de Cu,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  10:90) en etanol, hasta lograr una disolución amarillenta. Ésta se añadió a una disolución de glicerina en agua destilada. La nueva mezcla se mantuvo bajo agitación durante 3 h, y se añadió gota a gota a una suspensión acuosa de la montmorillonita preparada previamente (relación Ti/arcilla = 40 mmol/g), envejeciendo bajo agitación magnética durante 18 h. Posteriormente, el sólido se separó por centrifugación, se lavó por diálisis durante 2 días, se secó durante una noche a 70 °C y se calcinó a 500 °C durante 2 h. Este sólido se impregnó mediante el método de humedad incipiente con paladio (5% en peso), utilizando acetato de paladio(II) disuelto en acetona como precursor. Seguidamente, el sólido se secó y se calcinó a 500 °C durante 2 h, produciendo el catalizador final.

La montmorillonita pilareada con titanio (MtTi500), que no contiene ni cobre ni paladio, se utilizó como catalizador de referencia, para estudiar el efecto de la incorporación de estos metales.

La eliminación reductiva se estudió mezclando MB y  $\text{NaBH}_4$  en disolución acuosa, variando distintos parámetros de la reacción. La concentración de MB fue seguida espectrofotométricamente.

### 3. Resultados y discusión

En primer lugar, el efecto de la carga de catalizador se investigó variando las dosis del mismo de 2 a 6 mg, durante 30 min. El perfil de degradación indicó que la eficiencia aumentaba a medida que lo hacía la cantidad de catalizador hasta 5 mg, manteniéndose constante para 6 mg. Así, se seleccionaron 5 mg para los experimentos posteriores.





La adición de MtTiCuPd500 a la disolución de MB en presencia de NaBH<sub>4</sub> causó una rápida disminución de la concentración de colorante en 20 minutos, llegando casi a desaparecer, lo que demuestra la finalización de la reacción.

Para verificar el efecto catalítico del sólido, se probó la reacción en ausencia de catalizador. La cantidad de colorante disminuyó ligeramente en los primeros 10 minutos, hasta alcanzar un valor constante, lo que sugirió que el NaBH<sub>4</sub> fue capaz de degradar, en ausencia de catalizador, una cantidad limitada de colorante (alrededor del 10%).

Del mismo modo, la reacción se llevó a cabo en presencia del catalizador pero en ausencia de NaBH<sub>4</sub>, lográndose un 20% de eliminación tras 25 minutos de reacción. La eliminación puede deberse a la adsorción del colorante en la superficie del catalizador. En cualquier caso, la eficiencia de la degradación es mucho menor que en presencia del catalizador y del agente reductor.

Para obtener información sobre estos procesos, el comportamiento catalítico fue investigado bajo condiciones de oscuridad. La degradación fue claramente menor que en presencia de luz, alcanzando valores cercanos al 20% para los tiempos más largos (15-20 min). La degradación en presencia de luz puede explicarse a un efecto de reducción sinérgica entre la luz y las especies de Pd-Cu-Ti, aunque no hay suficientes evidencias.

Para verificar el efecto de los diferentes componentes del catalizador se investigó la eficiencia catalítica del sólido MtTi500. Este sólido fue relativamente eficaz para la degradación del MB, alcanzando el 40% de degradación tras 30 minutos de reacción. En cualquier caso, su actividad fue mucho menor que la observada para MtTiCuPd500. Si se compara la eficiencia de los dos sólidos, se observa la importancia de la presencia de Cu y Pd para mejorar la capacidad catalítica del catalizador trimetálico, demostrando que la presencia de estos elementos fue mucho más decisiva que las propiedades texturales y la acidez de los sólidos.

La reutilización del catalizador se estudió filtrando y lavando, y sometiéndolo a continuación a nuevas pruebas catalíticas. No se encontró lixiviación de los metales y se observó una disminución moderada en la actividad del catalizador tras cuatro ciclos, por lo que la reutilización del catalizador es aceptable.

#### 4. Conclusiones

El catalizador MtTiCuPd500 actuó como un agente reductor eficaz para la eliminación del colorante azul de metileno de las disoluciones acuosas en condiciones ambientales, en presencia de NaBH<sub>4</sub>. En general, la eliminación del colorante fue rápida a temperatura ambiente, y se completó tras aproximadamente 20 minutos. La montmorillonita pilareada con Ti (MtTi500), fue menos eficaz en la degradación del colorante, a pesar de tener superficie específica y acidez más altas que el catalizador trimetálico, mostrando la importancia de la incorporación de Cu y Pd como fases activas. La eficacia de la eliminación hace que MtTiCuPd500 sea un catalizador prometedor y abre nuevas formas de investigar la degradación reductiva de contaminantes orgánicos.

#### Referencias

1. B.P. Dojčinović, G.M. Roglić, B.M. Obradović, M.M. Kuraica, M.M. Kostić, J. Nešić, D.D. Manojlović, J. Hazard. Mater. 192 (2011) 763–771.
2. K. Ji, J. Deng, H. Zang, J. Han, H. Arandiyán, Appl. Catal. B 165 (2015) 285–295.
3. B.O. Okesola, D.K. Smith, Chem. Soc. Rev. 45 (2016) 4226–4251.
4. F. Bergaya, G. Lagaly, (Eds.) Handbook of Clay Science, Second Edition. Elsevier (2013).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.064

## Hidrogenación catalítica del ácido levulínico a valerato de etilo empleando catalizadores bifuncionales Co-SBA-xAl

R. Mariscal<sup>1,\*</sup>, M. Muñoz-Olasagasti<sup>1</sup>, M. López Granados<sup>1</sup>, C. P. Jiménez-Gómez<sup>2</sup>, J. A. Cecilia<sup>2</sup>, P. Maireles-Torres<sup>2</sup>, J. A. Dumesic<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), c/Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

<sup>2</sup>Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

<sup>3</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI 53076, USA

\*Autor principal: r.mariscal@icp.csic.es

### 1. Introducción

El ácido levulínico (AL) es una molécula plataforma de la que se derivan diversos productos de interés. Entre ellos, cabe destacar el ácido valérico (AV) y sus ésteres denominados combustibles valéricos. Estos productos son compatibles con los combustibles actuales [1]. Realizar esta reacción en un único reactor requiere de catalizadores bifuncionales por lo que deben contar con centros metálicos reductores y centros ácidos para la apertura del anillo de gamma-valerolactona (GVL). El uso de disoluciones etanólicas de LA parece adecuado para la obtención directa del valerato de etilo (VE). Pan et al. [2] han empleado diferentes soportes, obteniendo para el catalizador Ru/SBA-SO<sub>3</sub>H un rendimiento del 94% a ácido valérico y valerato de etilo (VE+AV) empleando etanol como disolvente a 523K y 4MPa de H<sub>2</sub>. La desactivación de este catalizador se debe fundamentalmente al lixiviado de los grupos sulfónico. Más recientemente Sun et al. [3] han publicado resultados empleando nanopartículas de cobalto en el interior de los canales de la HZSM-5. Con ello han alcanzado rendimientos del 97% a VA+VE a 513K, 3MPa de H<sub>2</sub> tras 3 horas de reacción. Sin embargo, el efecto de la acidez en el comportamiento catalítico y la estabilidad de los catalizadores bifuncionales deberían ser estudiados más a fondo en sistemas continuos (reactor de lecho fijo).

### 2. Experimental

Los soportes ácidos mesoporosos se prepararon siguiendo la metodología descrita por Gomez Cazalillas et al. [4]. Posteriormente, el cobalto fue incorporado por impregnación incipiente de una disolución de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O para obtener una concentración de Co metálico del 10%. El sólido impregnado se secó a 393K durante 12h y se calcinó a 773K durante 5h. Los catalizadores se denominarán CoSBA-xAl, indicando la x la relación molar Si/Al del soporte. Los estudios catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de acero de ¼" a 523K y 3MPa de H<sub>2</sub>. El catalizador (0.25g) fue cargado entre dos capas de lana de cuarzo, se redujo a 773K bajo 50mL/min de H<sub>2</sub> durante 10 horas y se enfrió a la temperatura de reacción tras lo que se bombeó en el reactor la solución etanólica de AL. Las muestras se analizaron por cromatografía de gases (Shimadzu GS2010) equipado con una columna capilar SHRXI-5MS (30m x 0.25mm x 0.25µm).

### 3. Resultados y discusión

**Caracterización ácida por DRIFT.** La caracterización de la acidez superficial de los soportes SBA-xAl se llevó a cabo por DRIFT (Nicolet 5700), empleando como molécula sonda CD<sub>3</sub>CN (acetónitrilo deuterado AcD). La Fig. 1 muestra los espectros obtenidos para los diferentes soportes. Puede observarse dos

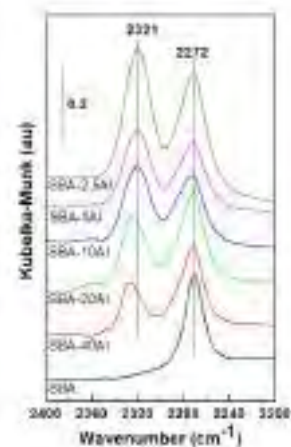
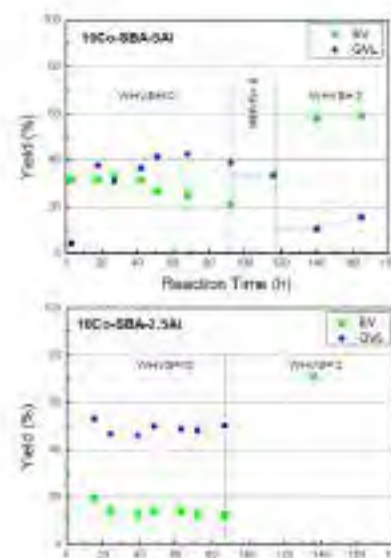


Figure 1 Espectros DRIFT de los soportes ácidos SBA-xAl empleando CD<sub>3</sub>CN como molécula sonda.

bandas de absorción. La primera a  $2272\text{ cm}^{-1}$  asociada a la adsorción del AcD sobre los grupos silanol superficiales [5]. La segunda presenta un máximo centrado a  $2321\text{ cm}^{-1}$  y se asocia con la presencia y concentración del Al en las muestras. Esta banda puede ser debida a la presencia de centros ácidos Lewis fuertes [6], indicando una mayor frecuencia mayor fuerza de los centros ácidos. Se ha confirmado que, tras la incorporación del Co, la acidez de los catalizadores no cambia.

**Comportamiento catalítico.** Se ha llevado a cabo un ensayo catalítico bajo nuestras condiciones empleando cuarzo tamizado como catalizador. El único producto identificado fue el levulinato de etilo (LE). La conversión de AL es completa en todos los casos. Para los catalizadores bifuncionales CoSBA-xAl los principales productos tras reacción son valerato de etilo (VE) y gamma-valerolactona (GVL), el principal intermedio de reacción. Sin embargo, se detectan también otros productos en menor concentración como el ácido valérico (AV), levulinato de etilo (LE), pentenoato de etilo (PeE) y metiltetrahidrofurano (MTHF). La Fig. 2 muestra la selectividad del CoSBA-5Al y el CoSBA-2.5Al. En general se observa que la capacidad reductora de los catalizadores CoSBA-xAl a GVL no se ve afectada por la acidez del soporte. Sobre la funcionalidad ácida (la apertura del anillo de GVL), pueden diferenciarse dos situaciones: (i) a velocidad espacial alta WHSV=10, los catalizadores generalmente muestran mejor resultado (mayor relación VE/GVL) cuanto menor es la acidez, indicando que para la apertura del anillo de GVL se requiere centros ácidos aislados; (ii) a menores velocidades espaciales WHSV=2, para el catalizador con más centros ácidos (CoSBA-2,5Al) toda la GVL es transformada a VE. Con respecto a la estabilidad de los catalizadores a WHSV=10, se observa una ligera desactivación con el progreso de la reacción, puede deberse a la formación de coque sobre los centros ácidos. A pesar de la ligera desactivación de estos catalizadores, al cambiar las condiciones de reacción (WHSV=2), no se observa desactivación en las nuevas condiciones. Este comportamiento catalítico debe relacionarse con el mecanismo de reacción y sugiere que la etapa determinante es la apertura del anillo de GVL. Además, la relación entre la acidez y los centros reductores parece relevante en las condiciones de velocidad espacial a las que se han desarrollado los experimentos.



**Figure 2.** Evolución VE y GVL en la hidrogenación del LA empleando CoSBA-xAl en el reactor en flujo. Condiciones de reacción: La/EtOH 10 wt %, 0.250 g catalizador 523K, 3 MPa y 15 ml/min  $\text{H}_2$ .

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores CoSBA-xAl presentan un excelente comportamiento catalítico en la conversión directa del AL a VE empleando disoluciones de AL en etanol. La cantidad de centros ácidos afecta significativamente al comportamiento catalítico. Se observa que a WHSV=10 la efectividad de la reacción (VE/GVL) es mayor para menor acidez del catalizador mientras que a WHSV=2 los catalizadores con mayor acidez son los más efectivos. Con respecto a la estabilidad catalítica, es necesario indicar que a WHSV=10 se observa una ligera desactivación de los catalizadores con el paso del tiempo. Sin embargo, a WHSV=2 la desactivación no se aprecia ya que en este caso los centros activos tienen más tiempo para transformar el intermedio GVL.

#### Referencias

1. J. P. Lange, R. Price, P. M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clark, H. Gosselink, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4479-4483
2. T. Pan, J. Deng, Q. Xu, Y. Xu, Q. X. Guo, Y. Fu, *Green Chem.* 15 (2013) 2967-2974.
3. P. Sun, G. Gao, Z. Zhao, C. Xia, F. Li, *ACS Catal.* 4 (2014) 4136-4142.
4. M. Gómez-Cazalilla, J. M. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón, A Jiménez-López; *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1130-1140.
5. J. Chen, J. M. Thomas, G. Sankar; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 3455-3459
6. R. Mariscal, M. López-Granados, J. L. G. Fierro, J. L. Sotelo, C. Martos, R. van Grieken; *Langmuir* 16 (2000) 9460-9467

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.065

## Escalado y fabricación de monolitos para la producción de H<sub>2</sub> a partir del reformado de residuos alcohólicos procedentes de la industria vitivinícola

J.F. Da Costa-Serra<sup>1</sup>, J. Carratalá<sup>2</sup>, R. Beneito<sup>2</sup>, A. Chica<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química (Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Avd. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia (España)

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico de producto infantil y ocio (AIJU), Avda. de la Industria, 23 03440 Ibi, Alicante, (España)

\*Autor principal: [achica@itq.upv.es](mailto:achica@itq.upv.es)

### 1. Introducción

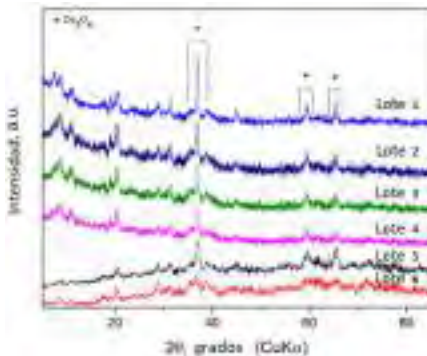
Las necesidades energéticas y medioambientales actuales están estimulando a nuestra sociedad a encontrar una alternativa sostenible a las fuentes de energía convencionales y no renovables. El hidrógeno como vector de energía podría ser una alternativa respetuosa con el medio ambiente<sup>1</sup>. Para que esto sea así, el hidrógeno se debería obtener a partir de energías renovables, como los compuestos derivados de la biomasa<sup>2</sup>, y no mediante energías no renovables como se obtiene actualmente<sup>3</sup>. El etanol podría ser una excelente opción para producir hidrógeno a través de su reformado con vapor de agua por los beneficios ambientales que conlleva<sup>4</sup>. Hasta el momento numerosos estudios se han centrado en el diseño, desarrollo y optimización de catalizadores basados en metales soportados para el reformado de etanol<sup>5,6</sup>. Sin embargo, el reformado de residuos alcohólicos o el escalado industrial de catalizadores ha sido poco considerada. La importancia del uso de residuos alcohólicos para la generación de energía supone una importante ventaja para la industria del vino europea, ya que el 65 % de la producción mundial de vino se localiza en este continente<sup>7</sup>. La producción de vino genera grandes cantidades de residuos con un grave impacto en el medio ambiente cuando no se tratan adecuadamente. En este trabajo, se propone por primera vez el reformado catalítico de un residuo alcohólico procedente de la industria vitivinícola para la generación de hidrógeno, utilizando monolitos diseñados y fabricados por nosotros. Los resultados que aquí se presentan forma parte del proyecto europeo Life Ecoelectricity, cuyo principal objetivo es la construcción de una planta piloto que incorpora nuevas tecnologías catalíticas para la producción de hidrógeno a partir del reformado de residuos alcohólicos de bajo valor comercial.

### 2. Experimental

El catalizador de este estudio tiene como soporte sepiolita natural (Sep) y Co como fase activa. La incorporación de Co se llevó a cabo por precipitación, preparando una disolución con Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y otra con sepiolita natural. La disolución de sepiolita se mantiene en agitación y se le añade la disolución de Co mediante una bomba perfusora (1 ml/min). A la mezcla final se le añade NaOH 1 M hasta alcanzar un pH de 9. Finalmente, se filtra, se lava, se seca y se calcina a 600 °C durante 3 horas, obteniendo un material pulverulento denominado Co-Sep. Siguiendo la metodología descrita se prepararon 20 gr de catalizador. Para el correcto funcionamiento de la planta piloto anteriormente mencionada, se necesitan 3 Kg de catalizador por lo que se llevó a cabo el escalado del método de síntesis. Dicho escalado permitió la fabricación de distintos lotes de catalizador los cuales fueron sometidos a un control de calidad con el fin de determinar si cumplen con las propiedades fisicoquímicas y catalíticas exigidas. Una vez pasado el control de calidad los diferentes lotes se mezclaron y se llevó a cabo la fabricación de monolitos de 2,5X2,5 mm mediante termocompresión. Antes de utilizar los monolitos en la planta piloto se testaron en el reformado de residuos alcohólicos para comprobar que presentan las mismas propiedades catalíticas que el catalizador en estado pulverulento estudiado a nivel de laboratorio. Los experimentos de reacción se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fijo a presión atmosférica, relación molar H<sub>2</sub>O/C de 6,5, WHSV 0,76 h<sup>-1</sup> y temperaturas (500-600 °C). Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo Varian 3800-GC.

### 3. Resultados y discusión

En la **Figura 1** se muestran los DRX de los distintos lotes del catalizador en estado pulverulento. En todos los casos se pueden observar los picos característicos de la sepiolita calcinada y del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , lo que nos permite validar estos lotes desde el punto de vista de las fases cristalinas esperadas. En la **Tabla 1** se puede ver que todos los lotes presentan áreas BET por encima de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  (valor de área mínimo exigido) así como contenidos en Co cercanos al 15 % en peso (valor exigido  $15 \pm 2$  % en peso). Por lo tanto, considerando los valores de área y contenido en Co, la preparación de estos lotes también se puede considerar correcta.



**Figura 1.** DRX de los lotes de catalizador.

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de los diferentes lotes de catalizador.

Muestra	BET Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Co % en peso
Lote 1	112	16,2
Lote 2	111	15,6
Lote 3	117	13,9
Lote 4	119	15,5
Lote 5	114	15,8
Lote 6	112	13,8

**Tabla 2.** Actividad y selectividad a  $\text{H}_2$  de los diferentes lotes de catalizador.

Muestra	T (°C)	% Conv.	$\text{H}_2$
Lote 1	500	100,0	70,8
	600	99,9	70,4
Lote 2	500	100,0	72,6
	600	100,0	72,9
Lote 3	500	100,0	70,2
	600	99,9	71,3
Lote 4	500	99,9	73,2
	600	99,9	73,6
Lote 5	500	99,9	73,7
	600	100,0	72,9
Lote 6	500	100,0	70,7
	600	100,0	71,5

Finalmente, en **Tabla 2** se muestran los resultados catalíticos obtenidos con cada lote en el reformado de residuos alcohólicos. Como se puede ver todos ellos muestran una elevada conversión y selectividad a  $\text{H}_2$ . Por lo tanto, desde el punto de vista catalítico cada uno de estos lotes también se puede considerar correctamente sintetizado. Una vez cumplidos los estándares fisicoquímicos y catalíticos, los diferentes lotes se mezclaron y se llevó a cabo la fabricación de monolitos de  $2,5 \times 2,5 \text{ mm}$  por termocompresión. En la **Figura 2** se muestran los resultados catalíticos obtenidos con los monolitos en el reformado de residuos alcohólicos. Como se puede ver los monolitos presentan una excelente actividad, selectividad a hidrógeno y estabilidad a  $600 \text{ °C}$  durante las 88 horas de tiempo de reacción estudiadas.

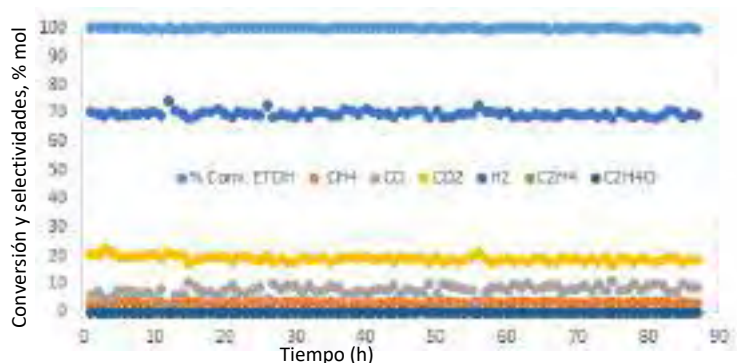
Una vez cumplidos los estándares fisicoquímicos y catalíticos, los diferentes lotes se mezclaron y se llevó a cabo la fabricación de monolitos de  $2,5 \times 2,5 \text{ mm}$  por termocompresión. En la **Figura 2** se muestran los resultados catalíticos obtenidos con los monolitos en el reformado de residuos alcohólicos. Como se puede ver los monolitos presentan una excelente actividad, selectividad a hidrógeno y estabilidad a  $600 \text{ °C}$  durante las 88 horas de tiempo de reacción estudiadas.

### 4. Conclusiones

Esta es la primera vez que se fabrican y prueban monolitos catalíticos de sepiolita natural con Co de alta actividad, selectividad y estabilidad en el reformado de residuos alcohólicos para producir hidrógeno. Los monolitos se encuentran ya preparados y esperando a ser utilizados en la planta piloto una vez finalice su construcción.

### Referencias

- Liguras DK, Kondarides DI, Verykios XE. Applied Catalysis B: Environmental. 2003;43:345-54.
- Ma F, Hanna MA. Bioresource Technology. 1999;70:1-15.
- Muradov N. International Journal of Hydrogen Energy. 2017;42:14058-88.
- F. Brown L. International Journal of Hydrogen Energy. 2001;26:381-97.
- Huber GW, Iborra S, Corma A. Chemical Reviews. 2006;106:4044-98.
- Sharma PK, Saxena N, Roy PK, Bhatt A. International Journal of Hydrogen Energy. 2016;41:6123-33.
- European Wine: a solid pillar of the European Union economy. In: Vins- CCEdE, editor. <http://www.ceev.eu/about-the-eu-wine-sector2016>.



**Figura 2.** Resultados catalíticos a  $600 \text{ °C}$  del catalizador conformado. Condiciones reacción:  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  de 6,5, WHSV  $0,76 \text{ h}^{-1}$ , presión atmosférica.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.066

## Influence of Cobalt Features on the Fischer-Tropsch Synthesis

F.J. Platero, A. Caballero, G.Colón\*

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC-US. Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla. España.

\*G. Colón: [gcolon@icmse.csic.es](mailto:gcolon@icmse.csic.es)

### 1. Introduction

Fischer-Tropsch (FT) synthesis aims at converting synthesis gas, derived from natural gas, coal or other carbonaceous feed stocks, catalytically into higher hydrocarbons. Enormous research has been carried out and several factors such as reaction temperature and pressure, syngas composition or type of active metal used, have been identified in a quest to increase the activity and selectivity of the catalyst. Moreover, the nature, structure and type of support, synthesis variables such as cobalt precursor and solvent, deposition method, metal loading, pretreatment conditions (drying, calcination, reduction) and promoters have been demonstrated to have great influence on surface metal feature as particle size, dispersion and reducibility and hence the activity and selectivity to selected hydrocarbons. Cobalt based FT catalysts are mostly supported on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> [1]. From literature results, catalytic properties of cobalt based catalyst are influenced by the support material used. In this sense, reducibility and dispersion of cobalt active sites are influenced by the texture and surface properties of support. The objective of the present study is to correlate different surface metal features achieved by different deposition methods with the final activity for CO hydrogenation reaction. For this scope, a complete surface and structural characterization of Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems was accomplished.

### 2. Experimental

Two series of Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems with different metal loadings have been prepared through wet impregnation (WI) and chemical reduction (CR) deposition using sodium borohydride. While impregnated systems were calcined after impregnation at 400°C for 2h, systems from chemical reduction were used as prepared without further thermal treatment.

Wide surface and structural characterization of the catalysts have been performed by means of XPS, TPR, chemisorption and SEM/TEM.

FTS reactions were performed in a fixed-bed tubular reactor with the fresh catalyst (1.0 g) mixed with SiC (3.0 g), which was inert for reaction and acted as a good thermal conductor to control the process temperature. The catalyst was reduced in hydrogen atmosphere at 400°C for 16h and then cooled to reaction temperature before switching to premixed syngas (H<sub>2</sub>/CO = 2). The reaction pressure was regulated by a back-pressure regulator and gradually rose to 1 MPa. Data were taken at steady state after 6h on stream. The gas effluents were analyzed online by using a gas chromatograph (GC) equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and a flame ionization detector (FID) and DB-1 column.

### 3. Results and discussion

From XRD (**Figure 1.a**), it can be noticed that the pattern of WI shows relatively high diffraction intensities of the cubic spinel phase such as Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and/or CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase. It has indeed been reported that cobalt nitrate precursor thermally decomposes to Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxides at around 300°C. On the contrary, CR catalyst only  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase is observed. In addition, the specific surface area seems to be affected by the formation of spinel phase. This different structural behavior also has notably influence on the reducibility of metal active sites (**Figure 1.b**). Thus, two important reduction regions at ca 350-400°C and wide reduction at temperatures higher than 500 °C can be shown. The lower temperature reduction can be assigned to reductions of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

species, while higher temperature reduction could be associated to the reduction of CoO to Co. If we compare the TPR profile of WI and CR catalysts, the CR system clearly shows a small reduction peak at low temperature. This could clearly denote a lower presence of spinel species, as it was already stated from XRD.

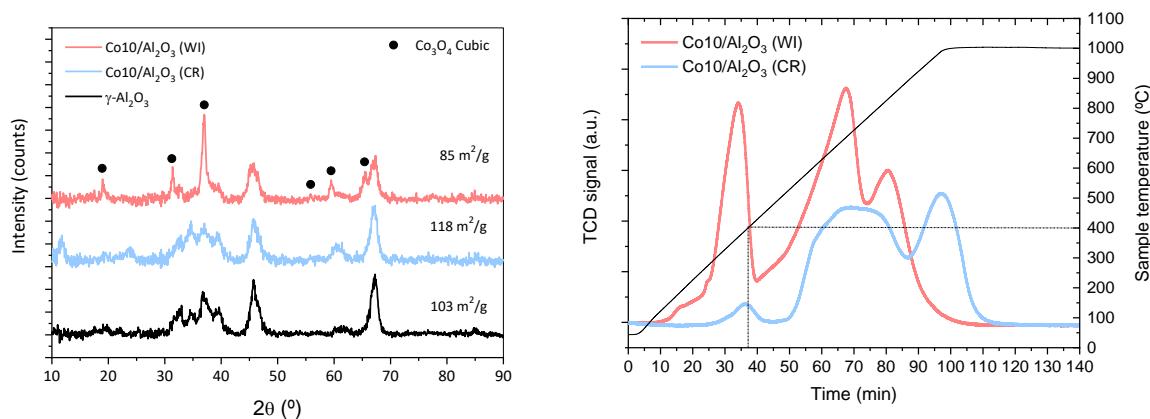


Figure 1.a) XRD patterns and 1.b) H<sub>2</sub>-TPR profiles for Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems obtained from WI and CR methods.

Complete surface analysis from XPS and chemisorption point out the important influence of the metal deposition method used. Thus, the obtained catalytic activity for FT synthesis (**Table 1**), denotes that there exist a clear correlation between the surface cobalt structural phase, its dispersion and reducibility.

Table 1. Catalytic activity for Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems obtained from WI and CR methods.

	CO conversion (%)	Production (mmol/mol CO)				Selectivity (%)			
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> +	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> +	CO <sub>2</sub>
Co10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (WI)	58	125	33	48	24	22	18	56	4
Co10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CR)	41	95	29	20	60	26	24	33	17

#### 4. Conclusions

Important correlations between cobalt structural phases at the surface, reducibility and dispersion with the final CO conversion and product distribution have been made. Different deposition method clearly affect cobalt surface features and have strong influence on the selectivities of the FT synthesis.

#### Acknowledgements.

We acknowledge the financial support by ENE2017-88818-C2-1-R project. FJP thanks to University of Seville for the VI PPIT-US grant.

#### References

1. L. Zhong, F. Yu, Y. An, Y. Zhao, Y. Sun, Z. Li, T. Lin, Y. Lin, X. Qi, Y. Dai, L. Gu, J. Hu, S. Jin, Q. Shen, H. Wang, Nature, 538 (2016) 84-87.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.068

## Reformado catalítico de los efluentes gaseosos obtenidos a partir de la gasificación de biomasa: efecto de la interacción Ni-K

**Lola Azancot\***, Luis F. Bobadilla, Miguel A. Centeno, José A. Odriozola

Departamento de Química Inorgánica- Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Av. Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla, España.

\*Autor principal: [lola.azancot@icmse.csic.es](mailto:lola.azancot@icmse.csic.es)

### 1. Introducción

La producción de combustibles líquidos a partir del gas de síntesis ( $H_2/CO$ ) generado mediante la gasificación de biomasa de segunda generación es una de las rutas alternativas más interesantes para reemplazar definitivamente a los combustibles fósiles. La corriente gaseosa obtenida mediante gasificación de biomasa, conocida como “*producer gas*”, está formada por una mezcla que contiene hidrocarburos ligeros (mayoritariamente metano), hidrógeno, CO,  $CO_2$ , etileno, y alquitranes como tolueno, benceno o antraceno. El reformado catalítico de “*producer gas*” es fundamental para producir una mezcla rica en  $H_2$  y CO que posteriormente pueda ser transformada a biocombustibles mediante el proceso de Fischer-Tropsch. Sin embargo, la presencia de alquitranes en la corriente gaseosa induce la formación de precursores de coque que acaban desactivando el catalizador con el paso del tiempo. A escala industrial, los catalizadores propuestos por Haldor-Topsøe para procesos de reformado están basados en níquel dopado con una pequeña carga de potasio que favorece la eliminación de depósitos carbonáceos [1]. El estudio de la interacción Ni-K es fundamental para mejorar el diseño de estos materiales y aumentar la productividad del proceso. En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio del efecto de la carga de potasio en la reacción de reformado de una mezcla modelo de “*producer gas*” analizando con detalle el grado de interacción Ni-K.

### Experimental

Un soporte catalítico basado en la espinela  $MgAl_2O_4$  fue preparado por el método de coprecipitación y calcinado a 900 °C durante 24 h para obtener un óxido mixto altamente homogéneo. Este soporte se impregnó conjuntamente con una carga del 10 wt. % de níquel y diferentes cargas de potasio (0, 1, 3 y 5 wt. %), y los sólidos resultantes fueron calcinados a 500 °C durante 4h. Los catalizadores se etiquetaron en función de la carga de potasio siguiendo la siguiente nomenclatura: Ni/MgAl, 1K-Ni/MgAl, 3K-Ni/MgAl y 5K-Ni/MgAl. Para estudiar con detalle el grado de interacción Ni-K, los catalizadores fueron caracterizados usando diferentes técnicas de caracterización como: DRX, FRX, XPS, espectroscopia UV-Vis, HRTEM, fisiorción de  $N_2$ , TPR, TPSR de tolueno y metano, adsorción FTIR de  $CO_2$  a RT y de CO a 77 K.

La actividad catalítica fue evaluada en un reactor de cuarzo con un lecho fijo formado por 100 mg de catalizador con un tamaño de partícula en el rango 100-200  $\mu m$ . Previamente, el catalizador fue reducido *in situ* a 800 °C durante 1 h en un flujo total de 100 mL  $min^{-1}$  de 50 vol. %  $H_2/N_2$ . La reacción de reformado se realizó a presión atmosférica a tres temperaturas: 550, 650 y 750 °C. Cada temperatura fue mantenida un tiempo de reacción de 10 h en un flujo de 100 mL  $min^{-1}$  de una mezcla modelo de “*producer gas*” compuesta por 20 vol. %  $CH_4$ , 20 vol. % de  $CO_2$  y 1 vol. % de  $C_7H_8$  (tolueno) y  $N_2$  como diluyente inerte. Los gases efluentes del reactor fueron analizados en línea por cromatografía de gases usando un equipo Agilent



7890A con tres columnas y dos detectores, TCD y FID, que permiten la cuantificación de los gases ligeros y los hidrocarburos, respectivamente.

## 2. Resultados y discusión

Los resultados de caracterización indican que tras la activación los catalizadores están formados por partículas dispersas de níquel metálico con un tamaño medio comprendido entre 10 y 20 nm. Aparentemente, las partículas de níquel y potasio se encuentran en íntimo contacto, y cuando la carga de potasio aumenta llega a recubrir las partículas de níquel. Además, los resultados FTIR de adsorción de CO<sub>2</sub> sugieren que a altas cargas de potasio se anula la formación de especies tipo bicarbonato debido a que un alto contenido de carbonato potásico neutraliza los hidroxilos del soporte. La figura 1 presenta los datos de actividad catalítica en términos de conversión de metano, tolueno y CO<sub>2</sub>. Como puede ser observado, en todos los casos el aumento de temperatura favorece notablemente la conversión de metano, tolueno y CO<sub>2</sub>. Por otro lado, se observa que cuando aumenta el contenido en potasio se favorece también la conversión y puede apreciarse un óptimo en torno al 3 wt. % de potasio. Los estudios post-reacción demostraron además que cuando aumenta la carga de potasio disminuye la cantidad de carbón depositado, lo que demuestra que la presencia de alcalinos favorece la gasificación de depósitos carbonáceos. Diferentes autores han sugerido que la incorporación de promotores alcalinos produce un enriquecimiento electrónico en la fase activa de níquel que afecta directamente a la activación de los enlaces C-H. Para analizar con detalle este efecto, estamos llevando a cabo estudios *in situ/operando* que permitan correlacionar la estructura electrónica del catalizador con su actividad catalítica y los resultados más relevantes serán presentados *a posteriori* en el congreso.

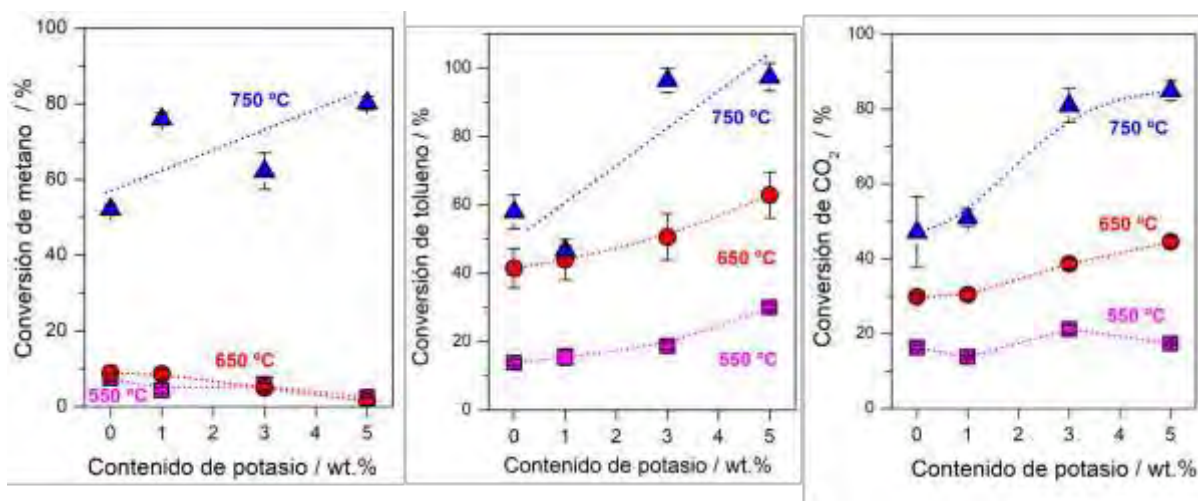


Figura 1. Conversión de metano, tolueno y CO<sub>2</sub> en función de la temperatura

## 3. Conclusiones

Este estudio demuestra que existe un óptimo de potasio del 3 wt. % que minimiza la formación de coque y permite purificar eficientemente el "producer gas" generando una corriente limpia de gas de síntesis. Para entender el efecto de la interacción Ni-K en el mecanismo de reacción son necesarios estudios espectroscópicos *in situ/operando* en condiciones de reacción.

## Referencias

[1] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Catal. 328 (2015) 5-10

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.069

## Evaluación de diferentes materiales sólidos ácidos para su utilización como catalizadores en la reacción de deshidratación de 1-butanol.

J.M. Conesa<sup>1</sup>, N. García-Bosch<sup>1,2</sup>, A. Guerrero Ruiz<sup>2\*</sup>, I. Rodríguez-Ramos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco-Madrid, España

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias UNED, Madrid, España

\*Autor principal: [aguerrero@ccia.uned.es](mailto:aguerrero@ccia.uned.es)

### 1. Introducción

El constante aumento de la población mundial, sumado al progresivo agotamiento de las reservas petrolíferas, obliga a cambiar el modelo de producción actual por un modelo no dependiente de recursos fósiles. En este contexto cobra especial importancia la utilización y optimización de procesos que impliquen productos derivados de la biomasa, tanto para la obtención directa de compuestos útiles, como combustibles, como para su valorización en productos de interés que sustituyan en la actual industria química la dependencia del petróleo. Debido a la reciente optimización de procesos de obtención de bio-butanol<sup>1</sup>, este compuesto puede considerarse como una materia prima orgánica renovable que está generando un gran interés; tanto para su utilización directa en el mercado de combustibles como por las posibilidades que ofrece para obtener productos de alto valor añadido a partir de él. La reacción de deshidratación de butanol puede ser tanto intermolecular, dando lugar al correspondiente éter, como intramolecular, pudiendo generar diferentes isómeros de buteno. Lógicamente la reacción de deshidratación de butanol es una reacción catalizada por materiales ácidos<sup>2</sup>. Por consiguiente, en la presente comunicación se plantea un estudio comparativo de varios sólidos que exponen en sus superficies propiedades ácidas.

### 2. Experimental

Se han sintetizado materiales basados en heteropoliácidos (HPA) soportados sobre materiales carbonosos: En concreto se han incorporado, mediante el método de impregnación a humedad incipiente (usando como disolvente una disolución EtOH/H<sub>2</sub>O:1/1), dos heteropoliácidos comerciales, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (TPA) y H<sub>4</sub>[W<sub>12</sub>SiO<sub>40</sub>] (STA), en diferentes materiales carbonosos. Estos han sido un carbón activado (AC, S<sub>BET</sub>=1190 m<sup>2</sup>/g), un grafito de alta superficie (HSAG, S<sub>BET</sub>=400 m<sup>2</sup>/g), nanotubos de carbono (CNTc, S<sub>BET</sub>=300 m<sup>2</sup>/g) y nanotubos dopados con nitrógeno (CNTn, S<sub>BET</sub>=372 m<sup>2</sup>/g), con una carga de HPA del 15%wt en todos los casos. Así mismo se ha comparado su comportamiento catalítico con materiales comerciales como zeolitas ácidas, ZSM-5 (S<sub>BET</sub>=443 m<sup>2</sup>/g) y Beta (S<sub>BET</sub>=589 m<sup>2</sup>/g), con relaciones de Si/Al de 23 y 25 respectivamente y Amberlita-15. El estudio de las características morfológicas, estructurales y fisicoquímicas de los materiales se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), determinación de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K, difracción de rayos X (DRX) y determinación de centros ácidos con la reacción test de isomerización del 3,3-dimetil-1-buteno (IDB).

Los ensayos de reacción se han llevado a cabo en reactor de lecho fijo y flujo continuo, a presión atmosférica, pasando una mezcla de He de 100ml/min y de butanol (BuOH) vaporizado, 0,04ml de líquido/min (introducido con una bomba de HPLC). A la salida del reactor se encuentra un condensador, analizándose por cromatografía de gases en línea la fase gas, y posteriormente los líquidos condensados. Se ha trabajado en condiciones cuasi diferenciales en las medidas de actividad y a iso-conversión para los estudios de de desactivación. Se llevaron a cabo tanto ensayos con los soportes como experimentos destinados a descartar limitaciones difusionales en las condiciones de reacción.

### 3. Resultados y discusión

Los materiales sintetizados mostraron valores de áreas superficiales y distribución de porosidades propios de los materiales carbonosos utilizados como soporte, sin observarse diferencias relevantes tras la incorporación de los HPA. Todos los materiales presentan isoterma propias de materiales mesoporosos, exceptuando al carbón activado, que presenta micro y mesoporosidad. Por otra parte, el análisis mediante DRX no permite observar señales de difracción propios de los heteropoliácidos, observándose únicamente los de los soportes. Por tanto hemos de asumir una buena dispersión de las fases activas en todos los catalizadores sintetizados. Únicamente en el caso del TPA-AC se insinúan débilmente el pico principal característico del heteropoliácido, estando en cualquier caso por debajo del límite de detección de la técnica para el cálculo del tamaño de partícula, luego tanto STA como TPA están en forma de nanopartículas en todos los soportes. Esta observación se corrobora en las imágenes obtenidas por SEM, en las cuales únicamente se observan algunas diferencias morfológicas, con respecto al soporte, en el caso de los catalizadores soportados en AC. Sin embargo, en los análisis de las energías de los rayos X dispersados (EDX), que está acoplado al microscopio SEM, sí se detectan la presencia de los HPAs, ya que se observan claras señales del wolframio (W), que es el metal más abundante tanto en TPA como en STA.

En la Figura 1 se muestran las curvas de actividad frente al tiempo en reacción, en ensayos de 24 h, para los materiales estudiados, expresada por gramo de fase activa. Como se puede observar en general los HPAs soportados desarrollaron una mayor actividad que las zeolitas de referencia estudiadas, exceptuándose el caso de los nanotubos dopados con nitrógeno. Parece por otra parte que los dos HPA tienen diferente concentración de centros ácidos, lo que está de acuerdo con los datos del test de IDB. Asimismo parecen intervenir en los resultados catalíticos ciertas interacciones entre las fases activas y los soportes. Por último, en las condiciones estudiadas, todos los catalizadores fueron altamente selectivos hacia butenos, si bien sufren una desactivación importante durante el transcurso de la reacción.

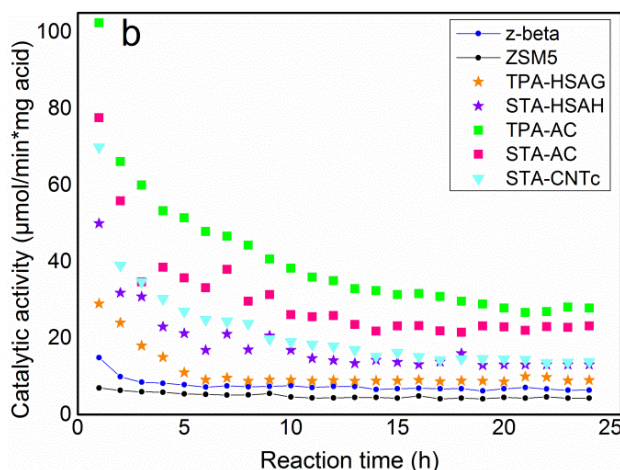


Figura 1. Actividad catalítica expresada por mg de fase activa en ensayos de 24h a 225°C .

### 4. Conclusiones

Los catalizadores de HPAs soportados sobre materiales carbonosos tienen un comportamiento catalítico en la reacción de deshidratación de 1-butanol superior a las zeolitas en términos de actividad catalítica. Asimismo se han detectado efectos de los soportes que conducen al siguiente orden de actividades: AC > HSAG >> CNTc > CNTn. Todos los catalizadores dan lugar a selectividades con una distribución de butenos parecida. En todos los casos hemos detectado procesos de desactivación acusados, pero con alguno de los catalizadores hemos conseguido su regeneración mediante tratamientos de calcinación en aire a temperaturas moderadas (350°C).

### Referencias

1. M. Mascal, Biofuels, Bioprod. Bioref., 6 (2012) 483-493.
1. D. Gunst, K. Alexopoulos, K. V. D. Borghet, Appl. Catal. A 539 (2017) 1-12.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.070

## Optimización de catalizadores basados en Cu-Ni-MgO para la conversión de etanol a butanol.

C. Lopez-Olmos<sup>1</sup>, A. Guerrero-Ruiz <sup>2</sup>, I. Rodríguez-Ramos <sup>1</sup> \*

<sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, España

<sup>2</sup> Dpto. Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias UNED, 28040 Madrid, España

\*Autor principal: [irodriguez@icp.csic.es](mailto:irodriguez@icp.csic.es)

### 1. Introducción

La producción de 1-butanol a través del proceso Guerbet despierta un gran interés, ya que el 1-butanol se considera una alternativa al bioetanol como componente de biocombustibles, además de su aplicación como materia prima en la fabricación diferentes productos químicos.<sup>1</sup> La condensación de etanol a 1-butanol implica varias etapas que se pueden resumir como: (1) deshidrogenación de etanol a acetaldehído, (2) condensación aldólica del acetaldehído a 3-hidroxiбутanal, el cual deshidrata sin dificultad a 2-butenal y (3) hidrogenaciones posteriores de 2-butenal a butiraldehído y finalmente a 1-butanol.<sup>2</sup> Dado que la condensación aldólica requiere sitios básicos, y la deshidratación de 3-hidroxiбутanal requiere sitios ácidos, el sistema catalítico necesario para que tengan lugar estas reacciones debe exhibir propiedades ácidas, básicas y además de las de deshidrogenación/hidrogenación. El proceso industrial de Guerbet emplea catalizadores homogéneos, aunque las investigaciones recientes se centran en su heterogeneización. Esta se puede realizar más fácilmente para las etapas de hidrogenación/deshidrogenación, ya que los catalizadores metálicos heterogéneos son ampliamente conocidos para estos tipos de reacciones. Sin embargo, la condensación aldólica y la deshidratación de 3-hidroxiбутanal son más difíciles de realizar de forma selectiva con óxidos metálicos ácido/base. En esta comunicación se presenta un estudio de catalizadores que combinan MgO, adecuado para la condensación de etanol a 1-butanol debido a sus propiedades básicas, junto a cobre y/o níquel como componentes metálicos, aplicados en la reacción de Guerbet, y en cuya presencia se reduce significativamente la temperatura de reacción.<sup>3</sup> Se ha utilizado un soporte carbonoso inerte y no poroso, grafito de alta área superficial (HSAG), para dispersar las fases activas (MgO y metales reducidos) y así aumentar el número de centros activos superficiales expuestos y por otra parte, favorecer la interacción entre ellas.

### 2. Experimental

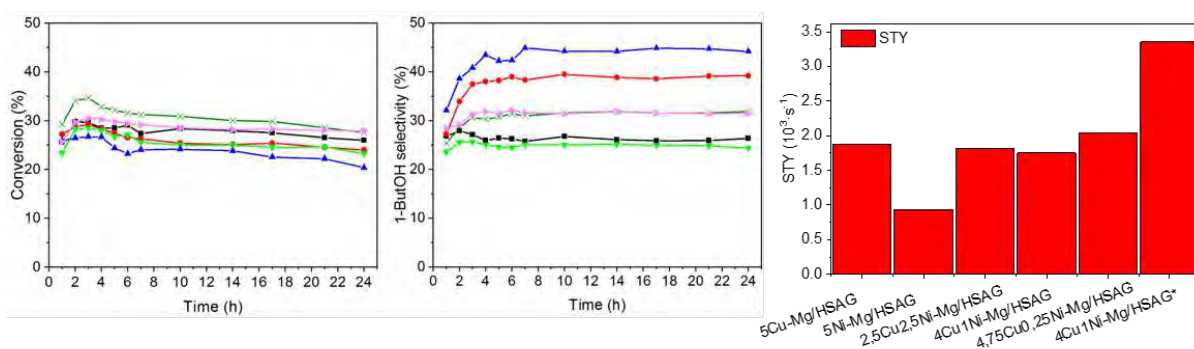
Se prepararon los catalizadores 5Cu/HSAG, 5Ni/HSAG, 5Cu-Mg/HSAG, 5Ni-Mg/HSAG, 2.5Cu2.5Ni-Mg/HSAG, 4Cu1Ni-Mg/HSAG, y 4.75Cu0.25Ni-Mg/HSAG (proporción atómica metal/MgO 1:2) por impregnación incipiente del correspondiente nitrato metálico. La muestra Mg/HSAG fue previamente preparada y tratada a 873 K durante 3 h en He, antes de la adición de 5% en peso de metal. Los catalizadores se obtuvieron por reducción en H<sub>2</sub> a 573 K durante 1 h de los precursores metálicos. Se sintetizó otro catalizador, 4Cu1Ni-Mg/HSAG\*, que fue tratado a 723 K en He previamente a la reducción con H<sub>2</sub>, para estudiar el efecto de dicho tratamiento térmico.

Los catalizadores (0.5g) se redujeron in situ con H<sub>2</sub> a 573 K durante 1 h y los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de flujo continuo operado en fase gaseosa a 503 K y 50 bar utilizando una corriente de helio (50 mL<sub>STP</sub>/min) y alimentando el etanol (0,02 mL/min) con una bomba HPLC. Los productos condensados se recogieron y analizaron por cromatografía de gases (GC), mientras que los productos gaseosos se analizaron por GC en línea.

Los catalizadores se caracterizaron mediante reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno a 77K, desorción a temperatura programada de  $\text{NH}_3$ , microcalorimetría de quimisorción de  $\text{CO}_2$ , microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

### 3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores se muestran en la Figura 1. La conversión y selectividad a 1-butanol son prácticamente constantes a lo largo del tiempo de reacción (24 horas), formándose acetaldehído, monóxido de carbono, metano y dietoxietano como subproductos principales.



**Figura 1.** Conversión y selectividad a 1-butanol durante 24 horas de reacción. (■) 5Cu-Mg/HSAG, (▼) 5Ni-Mg/HSAG, (●) 4Cu1Ni-Mg/HSAG, (x) 2,5Cu2,5Ni-Mg/HSAG, (▶) 4,75Cu0,25Ni-Mg/HSAG, (▲) 4Cu1Ni-Mg/HSAG\*. Rendimiento por centro metálico superficial (STY) para los diferentes catalizadores.

La caracterización de las propiedades físico-químicas superficiales de los catalizadores reducidos, y de muestras recogidas después de reacción, nos han permitido explicar las diferencias en su comportamiento en la reacción. En el estudio por TEM del tamaño de las partículas metálicas no se encontró una correlación directa con la actividad catalítica en reacción. El análisis de DTP- $\text{NH}_3$  reveló que todas las muestras exponen una distribución de sitios ácidos relativamente uniforme, predominando el porcentaje de sitios ácidos débiles. Los catalizadores bimetálicos 4Cu1Ni-Mg/HSAG y 4Cu1Ni-Mg/HSAG\* presentan la mayor acidez total. El análisis de los perfiles calorimétricos de adsorción de  $\text{CO}_2$  reveló que el catalizador bimetálico 4Cu1Ni-Mg/HSAG muestra un aumento de sitios básicos fuertes, después del tratamiento térmico a 723 K (4Cu1Ni-Mg/HSAG\*), variando del 8% al 18%; mientras que la cantidad total de sitios básicos permanece inalterable. Este fortalecimiento de la basicidad se ha asociado con la interacción metal-MgO a altas temperaturas. Finalmente, se calculó el rendimiento a 1-butanol por centro activo metálico superficial, STY, el mejor rendimiento a butanol se obtuvo con el catalizador 4Cu1Ni-Mg/HSAG\* tratado en helio a 723 K antes de la reducción con hidrógeno.

### 4. Conclusiones

Se concluye que hay una buena correlación entre la selectividad hacia butanol y la cantidad de sitios básicos y ácidos de fuerza media-alta, combinados con la carga apropiada de cobre y níquel. Asimismo se constata que una carga de metal de 4wt% de Cu y 1wt% de Ni reduce considerablemente la formación de productos no deseados, mejorando la selectividad a butanol. Se deduce, por tanto, la existencia de un efecto sinérgico entre el óxido de magnesio y las partículas metálicas.

### Referencias

1. G. Onyestyák. *Period. Polytech. Chem. Eng.* 62 (2018) 91–96.
2. A. Galadima, O. Muraza. *Catalytic Upgrading of Bioethanol to Fuel Grade Biobutanol: A Review. Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 7181–7194.
3. J.H. Earley, R.A. Bourne, M.J. Watson, M. Poliakoff, *Green Chem.*, 17 (2015) 3018-3025.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.071

## Catalizadores de Pd soportados en materiales carbonosos para la producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico

Alejandro Ortega-Murcia<sup>1</sup>, Miriam Navlani-García<sup>2</sup>, Emilia Morallón<sup>1</sup>, Diego Cazorla-Amorós<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Física e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante, E-03080, España

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante, E-03080, España

\*Autor principal: cazorla@ua.es

### 1. Introducción

El ácido fórmico (HCOOH; AF) es considerado actualmente una de las moléculas más prometedoras para el almacenamiento químico de hidrógeno, lo cual se debe a características tales como su baja toxicidad, elevada estabilidad y alto contenido en hidrógeno (43.8 g H<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> y 52 g H<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>). Además, el AF se encuentra en fase líquida a temperatura ambiente, lo que facilita su manejo, transporte y almacenamiento. La descomposición de AF tiene lugar mediante dos vías, la reacción de deshidratación (HCOOH  $\leftrightarrow$  CO + H<sub>2</sub>O) y la reacción de deshidrogenación (HCOOH  $\leftrightarrow$  H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>). Existe un interés creciente en la comunidad científica hacia la búsqueda de materiales capaces de catalizar la reacción de deshidrogenación de AF a temperaturas moderadas. Los catalizadores basados en Pd son los más prometedores hasta el momento, pudiéndose encontrar en la bibliografía varios estudios donde se analizan características de la fase activa que tienen gran influencia en la actividad catalítica, tales como el tamaño de las nanopartículas de Pd<sup>1</sup> y su composición<sup>2</sup>. Sin embargo, las propiedades de los soportes empleados en dichos catalizadores, así como su efecto en las propiedades finales de la fase metálica han sido menos exploradas. De entre los soportes empleados (sílice, zeolitas, resinas, etc.), los materiales carbonosos son los más representativos, siendo los carbones activados los más empleados en esta aplicación<sup>3</sup>. El objetivo del presente trabajo es analizar el efecto de diferentes tipos de materiales carbonosos (nanotubos de carbono y negros de carbón) en las propiedades finales de catalizadores de Pd para la producción de hidrógeno a partir de la reacción de deshidrogenación de AF. Con el fin de controlar las características de la fase metálica, se sintetizaron nanopartículas de Pd coloidales estabilizadas con polivinilpirrolidona (PVP), las cuales fueron depositadas en los diferentes materiales carbonosos. Asimismo, el efecto del agente estabilizante (PVP) en las propiedades finales del catalizador también ha sido estudiado.

### 2. Experimental

Las nanopartículas coloidales de Pd se prepararon por el método de reducción por el disolvente, usando polivinilpirrolidona como agente estabilizante y etilenglicol como disolvente y agente reductor<sup>4</sup>. Tras la síntesis, las nanopartículas fueron depositadas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, S<sub>BET</sub> = 253 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) y negros de carbón con diferentes propiedades (CB (S<sub>BET</sub> = 604 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) y Vulcan (S<sub>BET</sub> = 250 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)). Con el fin de analizar el posible efecto del agente estabilizante sobre las propiedades finales del catalizador, estos fueron sometidos a un tratamiento térmico a 450 °C en atmósfera de nitrógeno para eliminar las moléculas de polímero que recubren la superficie de las nanopartículas tras la síntesis. Los catalizadores resultantes (Pd/NT, Pd/CB, Pd/Vulcan y Pd/NT(t), Pd/CB(t), Pd/Vulcan(t), para muestras con PVP y muestras tratadas, respectivamente) fueron caracterizados mediante espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La completa eliminación de las moléculas de PVP fue corroborada mediante análisis termogravimétrico. El comportamiento catalítico de las diferentes muestras en la descomposición de ácido

fórmico en fase líquida fue analizado mediante cuantificación del hidrógeno producido a tiempos fijos de reacción y temperatura moderada.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados de ICP indicaron que las muestras tenían un contenido de 2.4, 3.3 y 3.0 % de Pd en los catalizadores Pd/NT, Pd/CB y Pd/Vulcan, respectivamente. La Figura 1 recoge las micrografías TEM de los catalizadores con PVP y sus análogos tratados térmicamente.

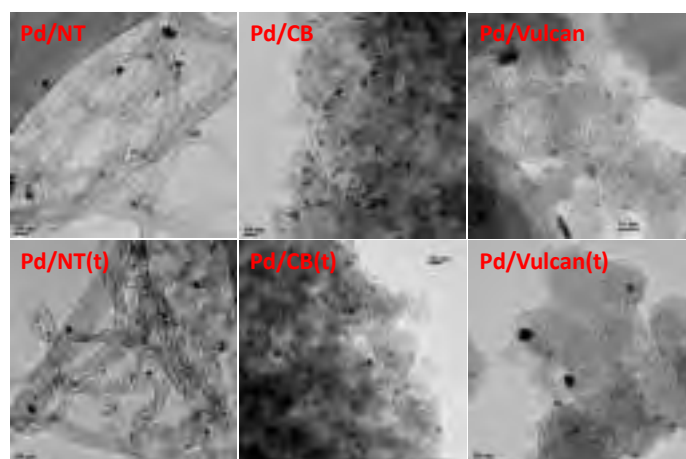


Figura 1. Micrografías TEM de los catalizadores empleados en este estudio.

Las nanopartículas de Pd mostraron una buena dispersión sobre todos los soportes y el tamaño medio obtenido desde las micrografías TEM fue de 2.6, 3.3 y 2.6 nm para las muestras Pd/NT, Pd/CB y Pd/Vulcan, respectivamente. Por otro lado, el efecto del tratamiento térmico de las muestras en el tamaño de partícula parece estar relacionado con el soporte empleado, ya que la muestra Pd/CB(t) mantuvo el tamaño medio de nanopartícula (3.3 nm), mientras que las nanopartículas en Pd/NT(t) y Pd/Vulcan(t) experimentaron un aumento significativo de tamaño con respecto a la muestra no tratada (4.0 y 3.5 nm, para Pd/NT(t) y Pd/Vulcan(t), respectivamente). Por otro lado, también se observó mediante XPS que el tratamiento térmico de las muestras da lugar a la modificación de las propiedades electrónicas de la fase metálica. Todos los catalizadores fueron empleados para la reacción de descomposición de ácido fórmico en fase líquida, de forma que tanto el efecto de las propiedades del soporte como la presencia de agente estabilizante (PVP) en la superficie de las nanopartículas ha sido estudiado.

### 4. Conclusiones

Se han preparado catalizadores basados en nanopartículas de Pd soportadas sobre materiales carbonosos con diversas propiedades. El efecto de las características del soporte, así como de la presencia de PVP, en el comportamiento final de los catalizadores para la descomposición de ácido fórmico ha sido analizado en este estudio.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana (proyecto PROMETEO/2018/076) y al proyecto Plan GenT (CDEIGENT/2018/027) por el apoyo económico.

### Referencias

1. M. Navlani-García, K. Mori, A. Nozaki, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *ChemistrySelect.*, 1 (2016) 1879 – 1886
2. M. Navlani-García, K. Mori, A. Nozaki, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (28) (2016) 7612–7620.
3. M. Navlani-García, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *NPG Asia Mater.*, 10 (2018) 277–292.
4. M. Navlani-García, I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, H. Yamashita, *Catal. Sci. Technol.*, 6 (2016) 2623-2632.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.072

**Catalizadores de cobre soportados sobre sistemas con baja cantidad en lantánido para la reacción de CO-PROX****J. J. Sánchez\*<sup>1</sup>, M.P.Yeste<sup>1</sup>, A. Martínez-Arias<sup>2</sup>, M. López-Haro<sup>1</sup>, G. Blanco<sup>1</sup>, M.A. Cauqui<sup>1</sup>, J.J. Calvino<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real, España<sup>2</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus de Cantoblanco, C/Marie Curie 2, 28049 Madrid, España.

\*juanjose.sanchezgil@uca.es

**1. Introducción**

La reacción de CO-PROX es uno de los procesos más efectivos para la eliminación de CO de la corriente de alimentación de las pilas de combustible. Los principales catalizadores utilizados en la bibliografía están basados en metales nobles. Sin embargo, en los últimos años ha ganado importancia el uso de otro tipo de catalizadores formados principalmente por metales de transición, tales como Cu, Mn, Co, Ni y Fe [1]. Así, los óxidos metálicos de estos elementos se utilizan solos o en combinación con otros óxidos, como por ejemplo el CeO<sub>2</sub>. En la reacción de CO-PROX se ha observado, que la disminución del tamaño de partícula da lugar a catalizadores con mejor comportamiento [2]. Por tanto, parece de interés soportar estos óxidos metálicos sobre materiales que permitan alcanzar una buena dispersión. De todos los soportes propuestos en la bibliografía, hemos seleccionado el MgO, ya que estudios previos avalan la posibilidad de preparar CeO<sub>2</sub> altamente disperso [2]. Además, se trata de un soporte con gran estabilidad textural y alta resistencia a venenos, siendo ampliamente utilizado en catálisis [3].

**2. Experimental**

En la Tabla 1, se muestran los catalizadores de Cu preparados sobre 3 soportes diferentes, mediante el método de impregnación a humedad incipiente.

Catalizadores	Abreviatura
Cu 2%(mol.)-MgO	Cu-Mg
Cu 2%(mol.)-CeO <sub>2</sub> 3%(mol.)/MgO	Cu-CeMg
Cu 2%(mol.)-SRMO (Severe Reduction-Mild Oxidation) CeO <sub>2</sub> 3%(mol.)/MgO	Cu-SRMO CeMg

**Tabla 1.** Catalizadores preparados en el presente trabajo

Para el análisis estructural, se utilizó la Difracción de Rayos X (XRD) y diversas técnicas de Microscopía Electrónica (HAADF, EELS, XEDS). Para el estudio de las propiedades redox, se utilizó la técnica de Reducción a Temperatura Programada (RTP), en H<sub>2</sub> y CO. Finalmente, los catalizadores fueron ensayados para la reacción de CO-PROX y complementariamente, para obtener información sobre las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, y su posible contribución en el transcurso del proceso CO-PROX, se llevaron a cabo experimentos Operando-DRIFTS durante la reacción de CO-PROX.

**3. Resultados y discusión**

Los datos de XRD, muestran la ausencia de señales del óxido de cobre, lo que se atribuye a la presencia de cobre amorfo o en un estado altamente disperso. La alta dispersión del cobre se confirmó mediante microscopía electrónica. Los estudios de RTP revelaron, para todos los catalizadores, que en atmósfera de CO el cobre se reduce a menor temperatura que en hidrógeno, lo que sugiere una mayor interacción de estos catalizadores con el CO.

En la Figura 1, se muestran los resultados de la actividad catalítica para la reacción de CO-PROX. El catalizador Cu-CeMg es el que presenta mejor comportamiento, con valores de conversión cercanos al 100% entre 175°C y 225°C, con un valor máximo de selectividad del 75% a 175°C, observándose un importante empeoramiento en el caso del catalizador Cu-Mg.



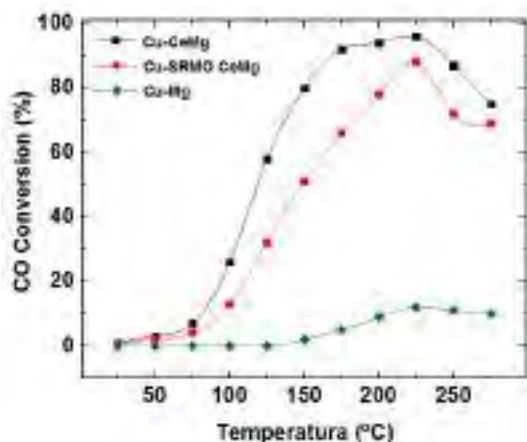


Figura 1. Resultados CO-PROX para los distintos catalizadores

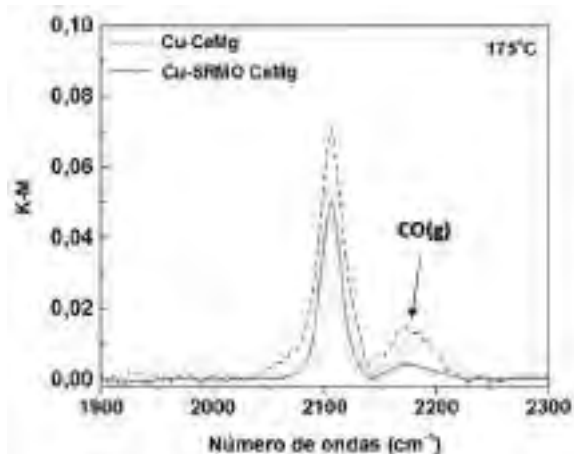


Figura 2. Estudio comparativo evolución de la especie carbonilo en los catalizadores Cu-CeMg y Cu-SRMO CeMg

Los ensayos Operando-DRIFTS para la reacción de CO-PROX, confirmaron estos resultados. Por un lado en el catalizador Cu-MgO se observó una baja intensidad en la señal alrededor de  $2100\text{ cm}^{-1}$  atribuida a  $\text{Cu}^+\text{-CO}$ . En el caso de los catalizadores con cerio, observamos dos bandas, una en torno a  $2080\text{ cm}^{-1}$ , que aparece en los espectros a más baja temperatura, y otra más intensa, en torno a  $2110\text{ cm}^{-1}$ , que aparece en los espectros registrados a más alta temperatura. Estas bandas se atribuyen a la interacción del  $\text{Cu}^+$  con el MgO y con el  $\text{CeO}_2$  respectivamente. La segunda banda, muestra una mayor intensidad a temperatura ambiente en el catalizador Cu-SRMO CeMg, Figura 2, sin embargo, a partir de  $125^\circ\text{C}$  presenta mayor intensidad en el catalizador Cu-CeMg, alcanzándose un máximo a  $175^\circ\text{C}$ . Estos cambios podrían deberse a que en el caso de los nanocristales de ceria muy pequeños, los estados reducidos de cerio ( $\text{Ce}^{3+}$ ) pueden estabilizarse en su superficie. Esto afecta a las propiedades electrónicas de la ceria y podría ayudar a estabilizar los estados de tipo  $\text{Cu}^+$  como consecuencia de una transferencia de electrones facilitada por el contacto entre el CuOx disperso y la ceria reducida. Los resultados de XPS apuntan a un mayor contenido de  $\text{Cu}^+$  en el catalizador Cu-SRMO CeMg de partida, lo que sugiere que esos sitios de  $\text{Cu}^+$  presentan una actividad menor que los sitios de cobre reducido formados en la interfaz al interaccionar con la mezcla CO-PROX. Su readsorción en la superficie del catalizador conduciría a pares  $\text{Cu}^+\text{-Ce}^{3+}$  estabilizados, con menor actividad redox y catalítica que los sitios formados en la interfaz cobre-cerio durante la interacción con la mezcla CO-PROX, responsables del mejor comportamiento CO-PROX observado en el catalizador Cu-CeMg.

#### 4. Conclusiones

Hemos conseguido obtener fases de Cu soportadas altamente dispersas, en catalizadores con muy bajo contenido en lantánido. El catalizador Cu-CeMg presenta un buen comportamiento en la reacción de CO-PROX, ya que si, en catalizadores másicos de Cu-Ce se alcanza el 100% de conversión a una menor temperatura [1], hay que tener en cuenta la baja cantidad de lantánido y cobre soportado en los catalizadores preparados en el presente trabajo. Los resultados catalíticos ponen de manifiesto dos cuestiones: (1) La importancia de la interacción del Cu y el lantánido, registrándose valores de conversión muy bajos en el catalizador que no contiene lantánido; (2) El tratamiento previo del catalizador, ya que los soportes tratados térmicamente (SRMO) antes de la impregnación, presentan peor comportamiento.

Este trabajo se ha realizado con el apoyo de los proyectos FEDER/MINECO MAT2017-87579-R y MAT2016-81118-P.

#### Referencias

- [1] D. Gamarra a, A. Hornes, Zs. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, A. Martínez-Arias. Journal of Power Sources 169 (2007) 110–116
- [2] Tinoco, M., Sanchez, J. J., Yeste, M. P., Lopez-Haro, M., Trasobares, S., Hungria, A. B., ... Calvino, J. J. (2015). ChemCatChem, 7(22), 3763–3778
- [3] Hu, Y., Dong, L., Shen, M., Liu, D., Wang, J., Ding, W., & Chen, Y. (2001). Applied Catalysis B: Environmental, 31(1), 61–69.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.073

## Especies de Cu activas en catalizadores CuO/Criptomelano para la Oxidación Preferente de CO (CO-PROX)

**Arantxa Davó-Quiñonero<sup>\*1,2</sup>, Ion Such-Basáñez<sup>3</sup>, Jerónimo Juan-Juan<sup>3</sup>, Dolores Lozano-Castelló<sup>1</sup>, Pawel Stelmachowski<sup>2</sup>, Gabriela Grzybek<sup>2</sup>, Andrzej Kotarba<sup>2</sup>, Agustín Bueno-López<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante

<sup>2</sup> Servicios Técnicos de Investigación, Universidad de Alicante, Alicante

<sup>3</sup> Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Cracovia, Polonia

\*Autor principal: [arantxa.davo@ua.es](mailto:arantxa.davo@ua.es)

### 1. Introducción

El óxido mixto de potasio y manganeso Criptomelano (CR) es un compuesto mineral que presenta propiedades catalíticas excelentes, en especial cuando es dopado estructuralmente con Cu o este es incorporado superficialmente en forma de partículas dispersas de CuO<sup>1</sup>. Sin embargo, dada la complejidad de este material, aún no se han podido describir en detalle aquéllas interacciones CuO - CR que determinan el efecto positivo en la actividad catalítica. En este escenario, el presente trabajo contempla un enfoque multidisciplinar e innovador basado en la complementariedad de diversas técnicas de caracterización, cálculos computacionales mediante Teoría Funcional de Densidad (DFT), y por primera vez reportado, medidas in-situ de la Función Trabajo ( $\Phi$ ) de los catalizadores Cu/CR preparados, que se han probado en la reacción de Oxidación Preferente de CO (CO-PROX). La información aportada en conjunto en este estudio permite el nanodiseño mejorado de este tipo de catalizadores para conseguir la óptima actividad.

### 2. Experimental

Se prepararon por impregnación catalizadores de CuO/Criptomelano (Cu/CR) en contenidos 4, 7 y 11% p. de Cu, y se probaron en ensayos catalíticos en reactor de lecho fijo para la reacción de CO-PROX: 100 mL/min 2% CO, 2% O<sub>2</sub>, 30% H<sub>2</sub>, balance He, 2°C/min, además de CR y CuO a modo de comparativa. Las muestras preparadas se analizaron por XRF, H<sub>2</sub>-TPR, XPS y DRX, así como mediante experimentos de medida de la Función Trabajo ( $\Phi$ ) en presencia de CO y O<sub>2</sub> en cámara sellada de alta temperatura, para evaluar la interacción entre dichas moléculas reactantes y la superficie de los catalizadores. De manera complementaria, se realizaron cálculos DFT utilizando superficies periódicas de Cu, Cu<sub>2</sub>O y CuO para la cuantificación de las energías de adsorción de CO e H<sub>2</sub> sobre los diferentes slabs.

### 3. Resultados y discusión

El análisis de las propiedades físico-químicas de los catalizadores revela que la dispersión de Cu decrece linealmente con el contenido incorporado, de forma que 4% Cu/CR está compuesto por partículas de CuO pequeñas, 7% Cu/CR partículas medianas y 11% Cu/CR por partículas grandes depositadas superficialmente sobre el soporte CR. No obstante, la máxima interacción CuO - CR es observada en el catalizador 7% Cu/CR, por una mejorada reducibilidad de las especies MnO<sub>x</sub> y CuO presentes. Asimismo, el catalizador 7% Cu/CR presenta la mejor actividad catalítica en la reacción CO-PROX, lo que evidencia la correlación existente entre propiedades redox y actividad, sugiriendo la participación activa en el mecanismo de reacción de las especies de oxígeno estructural del catalizador. Por otro lado, la actividad catalítica de la serie de catalizadores Cu/CR ha sido mejorada en gran medida con respecto de CR puro y CuO, lo que indica que las propiedades sinérgicas interfaciales de los juegos redox lábiles entre los pares Cu<sup>+2</sup>/Cu<sup>+</sup> - Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> activan la producción de oxígeno activo superficial, obteniendo una excelente actividad. Paralelamente, los cálculos DFT predicen que

la mejor actividad y selectividad hacia la oxidación de CO debería tener lugar con  $\text{Cu}_2\text{O}$ , siendo este el estado  $\text{Cu(I)}$  parcialmente reducido y estabilizado por efecto del lábil intercambio redox  $\text{Cu-Mn}$  en  $\text{CuO/CR}$ . Por otro lado, las medidas de  $\Phi$  sobre los catalizadores frescos (Figura 1a) revelan un claro mínimo en el catalizador 7% $\text{Cu/CR}$ , confirmando de forma indirecta el mayor efecto sinérgico y labilidad hacia la reducción, así como existe una buena correlación entre este parámetro y la actividad catalítica (Figura 1b), expresada en temperatura para la conversión de 200  $\mu\text{mol}$  de CO.

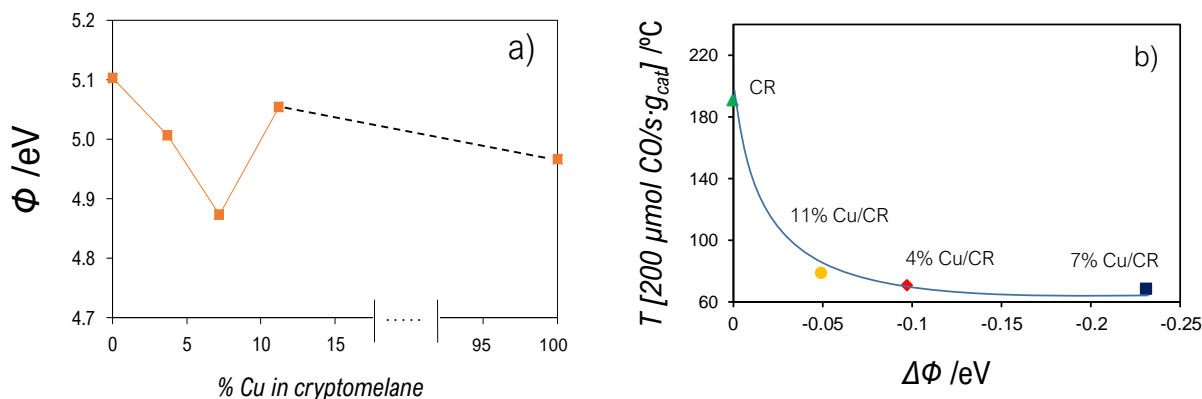


Figura 1. a)  $\Phi$  experimental de los catalizadores frescos CR, Cu/CR y CuO en condiciones ambientales; b) Correlación entre velocidad de reacción y  $\Delta\Phi$  ( $\Phi_{\text{Cu/CR}} - \Phi_{\text{CR}}$ ) por efecto del depósito de Cu.

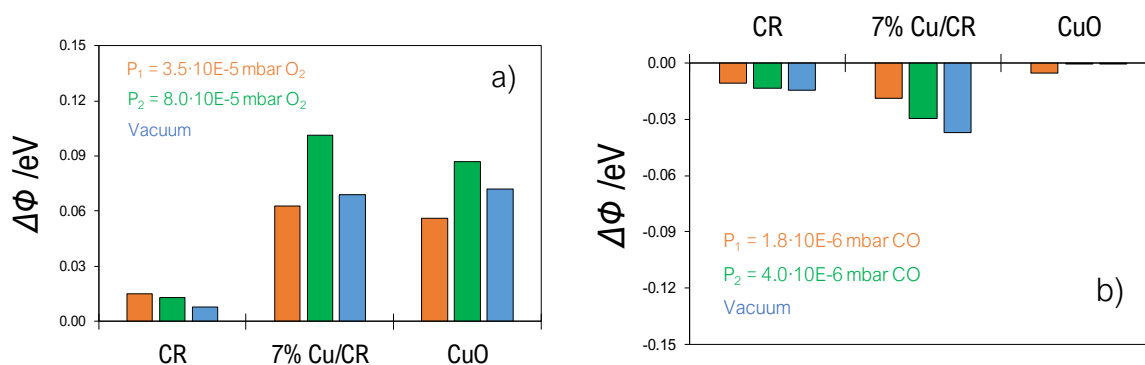


Figura 2.  $\Delta\Phi$  a 200°C por efecto del contacto con: (a)  $\text{O}_2$ ; (b) CO, en superficies limpias pretratadas de CR, 7% Cu/CR y CuO.

Dado que  $\Phi$  es un parámetro sensible a la quimisorción de especies en superficie de los materiales, las medidas de función trabajo en diferentes atmósferas indican el grado de interacción gas-sólido existente en cada caso, siendo  $\text{O}_2$  y CO moléculas sonda que producen efectos contrapuestos en  $\Phi$  por diferentes fenómenos (Figuras 2a,b)<sup>2</sup>. Se puede comprobar cómo Cu/CR maximiza ambas interacciones, mientras que CuO presenta una buena respuesta en contacto con  $\text{O}_2$ .

#### 4. Conclusiones

La formación de partículas de CuO de tamaño intermedio es la óptima debido a que CuO asistiría en la regeneración de oxígeno activo, así como las buenas propiedades interfaciales Cu-Mn estabilizarían superficialmente estados de  $\text{Cu(I)}$  activos a la quimisorción de CO.

#### Agradecimientos

Ministerio de Economía y competitividad (CTQ2015-67597-C2-2-R), Generalitat Valenciana (PROMETEO/2018/076), Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (beca FPU14/01178), y UE (FEDER).

#### Referencias

1. A. Davó-Quifonero, M. Navlani-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, *Catal. Sci. Technol.* **6** (2016) 5684-5692
2. A. Oprea, N. Barsan, U. Weimar, *Sens. Actuators, B* **142** (2009) 470-493.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.074

## Aqueous phase reforming of methanol over Rh supported on Ce-Pr and Ce-Zr-Pr mixed oxides

D. Goma<sup>1-3\*</sup>, M.P. Yeste<sup>1,2</sup>, M. A. Cauqui<sup>1,2</sup>, J.M. Pintado<sup>1,2</sup>, G. Blanco<sup>1,2</sup>, J. A. Faria<sup>3</sup>, L. Lefferts<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. Puerto Real (Cádiz). España.

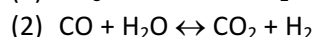
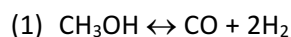
<sup>2</sup>IMEYMAT. Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales. Universidad de Cádiz. Puerto Real. Cádiz.

<sup>3</sup>Catalytic Processes and Materials. Mesa + Institute for Nanotechnology. University of Twente. Enschede. The Netherlands.

\*Autor principal: dani.gomajimenez@uca.es

### 1. Introduction

Aqueous-phase reforming (APR) constitutes a promising technology for obtaining hydrogen from oxygenated hydrocarbons present in wastewaters derived from bio-refineries [1]. The process involves the reforming of the organic compound to produce CO and H<sub>2</sub>. The CO is then converted into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> by the water-gas shift (WGS) reaction. In the case of methanol, the reactions can be written as follows:



Under normal operating conditions (low temperature), the hydrogenation reactions of CO and CO<sub>2</sub> to obtain methane are thermodynamically favoured, compromising the H<sub>2</sub> selectivity in APR. Thus, a suitable catalyst for APR should promote the reforming (Eq1) and WGS (Eq2) reactions, and inhibit the methanation reactions. Supported Pt, Ni, Ru, Rh, Pd and Ir catalyst have been investigated in APR processes with different types of oxygenated hydrocarbons, showing in general very good results in terms of activity and H<sub>2</sub> selectivity. The nature of the support is also a factor to be considered. In fact, the role of the support in APR affects not only in achieving a high and stable dispersion of the metallic phase, but also in its ability to promote the WGS reaction [2]. In this work, Rh supported on Ce-Zr-Pr oxides catalysts have been prepared and evaluated for hydrogen production by APR of methanol. Cerium dioxide is an efficient support which properties in term of textural stability and chemical properties can be significantly improved by combination with Zr and Pr. The effect of the redox properties and basicity of the ceria-based oxides on the catalyst performance of Rh in APR has been specially addressed.

### 2. Experimental

Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub> and Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.38</sub>Pr<sub>0.12</sub>O<sub>x</sub> (Grace) mixed oxides were used as supports. Commercial CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were also used as references. All these oxides were texturally stabilised by calcination at 600°C (pure oxides) or 950°C (mixed oxides). Rh (1%w/w) was incorporated by incipient wetness impregnation with aqueous solutions of Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar). After impregnation, the samples were dried, crushed, sieved and calcined in a muffle oven at 500°C. Prior to catalytic activity measurements, they were reduced in diluted H<sub>2</sub> at 350°C. A set of techniques such as N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> volumetric adsorption, ICP-AES, XRD, TPR-H<sub>2</sub>, TPD-CO<sub>2</sub>, OSC, XPS, HR-TEM, HAADF and EDX were used for the characterization of the catalysts.

Aqueous-phase reforming tests were performed in a continuous-flow fixed reactor using 5%-wt. methanol in water as a feed. Reactions were carried out at 230°C and 32 bar with a total flow of 0.338 ml/min (without

adding any inert gas) and using 250 mg of catalyst ( $WSHV=4h^{-1}$ ). Gaseous and liquids products were separated and analysed by means of a micro-gas chromatograph (GC, Varian CP4900, equipped with MS5 and PPQ columns) and by performing HPLC (RID-10A detector, Aminex HPX-87H column 300x7.8mm), respectively.

### 3. Results and discussion

X-Ray Diffraction results revealed the characteristic fluorite structure of  $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_x$  and  $Ce_{0.5}Zr_{0.38}Pr_{0.12}O_x$  mixed oxides. No evidence of Rh-containing phases was observed. **Table 1** gathers the properties and catalytic behaviour of the investigated catalysts, showing that metal surface areas are higher in the cases of  $Rh/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_x$  and  $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.38}Pr_{0.12}O_x$ , despite of having rather different values of total surface area. Dispersion values of 50% and 51%, respectively, were obtained by  $H_2$  chemisorption for these two catalysts. Regarding the catalytic activity measurements, exclusively unreacted methanol was detected in the analysis of the liquid at the reactor outlet.  $H_2$ ,  $CO_2$  and traces of  $CO$  and  $CH_4$  were the only products detected in the gas phase. The highest conversion value was obtained with the  $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.38}Pr_{0.12}O_x$  catalyst, for which the amount of  $CO$  obtained was almost negligible, thus indicating that the WGS reaction was specially favoured in this case. No evidence of methanation was observed in the cases of  $Rh/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_x$  and  $Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.38}Pr_{0.12}O_x$  catalysts. The behaviour of these samples will be discussed in terms of metal dispersion, and reducibility and basic properties of the supports.

Catalyst	Rh Loading (%)	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Metal surface ( $m^2 g^{-1}$ )	Methanol conversion(%)*	Selectivity (%)			
					$H_2$	$CO_2$	$CO$	$CH_4$
$Rh/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_x$	1.04	16	2.32	14	79.2	18.1	2.7	--
$Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.38}Pr_{0.12}O_x$	1.17	34	2.67	65	74.8	24.7	0.5	--
$Rh/Al_2O_3$	1.10	38	1.08	9	78.5	13.8	7.3	0.4
$Rh/CeO_2$	1.16	62	2.15	36	76.7	21.6	1.3	0.4
$Rh/ZrO_2$	1.10	16	1.01	19	78	19	2.5	0.5

**Table 1:** Characteristics of the samples and catalytic behaviour in APR of methanol (methanol conversion was measured after 5-hours reforming\*).

### Acknowledgments

This work was funded by FEDER/MINECO (Project Ref. MAT2017-87579-R)

### References

- [1] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 171–186.  
 [2] Y. Guo, M.U. Azmat, X. Liu, Y. Wang, G. Lu, *Appl. Energy* 92 (2012) 218–223.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.075

## Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> phases: effect on the CO hydrogenation over Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts

Dalia Liuzzi, J.L. García Fierro, Sergio Rojas\*

<sup>1</sup> Group of Energy and Sustainable Chemistry, Institute of Catalysis and Petrochemistry - CSIC, Madrid, Spain

\*Autor principal: srojas@icp.csic.es

### 1. Introduction

International Energy Agency reports in 2016-2018 clearly identify that fossil fuels will be the main source of energy until 2040; however, they also reveal that renewable energy sources are the fastest growing ones [1]. Second generation biofuels obtained from bio-syngas via Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) represent a very attractive route to produce biofuels. Despite its high cost, the use of Ru-based catalyst for the FTS in small-scale plants due to its high activity intrinsic activity and high selectivity to long chain paraffins, compared to the other metals used in the industry (Co or Fe). In addition, Ru is not active in the WGS reaction, so CO<sub>2</sub> is not counted among the products. In our latest studies of Ru-based catalysts we have shown that when TiO<sub>2</sub> P25 is used as support, Ru particles grow exclusively over the rutile phase, forming 2D islands that exhibit a large fraction of surface B5 sites with very high activity for the direct dissociation of CO [2]. However, a recent study on Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation shows that 100% rutile phase TiO<sub>2</sub> sintered during calcination resulting in a severe decrease of surface area low Ru dispersion [3]. Therefore, we prepared a series of Ru-based catalysts supported on TiO<sub>2</sub> with different proportions of rutile and anatase phases in order to study the effect on the CO hydrogenation for the FTS.

### 2. Experimental

The Ru-based catalysts on TiO<sub>2</sub> supports: TiO<sub>2</sub> P25 (80 % anatase, 20 % rutile phases) and TiO<sub>2</sub>\_Rutile (100 % rutile phase), were prepared by the incipient wetness impregnation method. The TiO<sub>2</sub> supports were calcined at 450 °C (2.5 h in air). Dilutions of ruthenium nitrosyl nitrate in distilled water at different concentrations were used as Ru source. The precursors obtained were dried at room temperature overnight and calcined at 450 °C (3 h in air). 3 wt.% Ru loading catalysts supported on TiO<sub>2</sub> P-25 and TiO<sub>2</sub>\_Rutile were labelled as Ru3Ti and Ru3Ti\_R, respectively. We also prepared a Ru3Ti\_R not calcined (neither the support nor the catalyst), labelled as Ru3Ti\_R-N and a 15 wt% Ru loading on TiO<sub>2</sub>\_Rutile, named Ru15Ti\_R. The catalysts obtained were analysed by N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, DRX, XPS, TPR, TEM and Raman spectroscopy. The catalysts were activated *in situ* in a H<sub>2</sub> flow at 250 °C during 1 h. The CO hydrogenation was performed in a packed bed reactor at 250 °C, 2 Mpa, 7500 cm<sup>3</sup>/h/g and syngas H<sub>2</sub>/CO-ratio= 2.

### 3. Results and discussion

Table 1 shows the characterization results for Ru3Ti and Ru3Ti\_R catalysts.

A decrease in the catalysts BET area is observed respect to their respective calcined supports. When the support is not calcined. the BET area increases more than twice. The surface Ru concentration is not affected by the TiO<sub>2</sub> phase. Ru3Ti\_R. Ru15Ti\_R and Ru3Ti have been tested

Table 1 Characterization results

	BET Area (m <sup>2</sup> /g)		Ru/Ti at. by XPS
	Catalyst	Support	
Ru3Ti	49	53	0.02
Ru3Ti_R	47	49	0.02
Ru3Ti_R-N	107	111	---

under FTS reaction conditions. The CO conversion rate is much higher when the FTS is performed with 3 wt.% Ru loading on the catalysts regardless of the crystal TiO<sub>2</sub> phase than when 15 wt.% Ru loading catalyst is used. The products selectivity is favoured with the 100 % rutile phase TiO<sub>2</sub> supported catalyst. The selectivity is also affected by the nature of the catalysts. Thus, Ru3Ti\_R and Ru15Ti\_R produce a higher fraction of C5+ hydrocarbons (selectivity above 80 %) and low amount of CH<sub>4</sub> than Ru3Ti catalyst (Fig. 1).

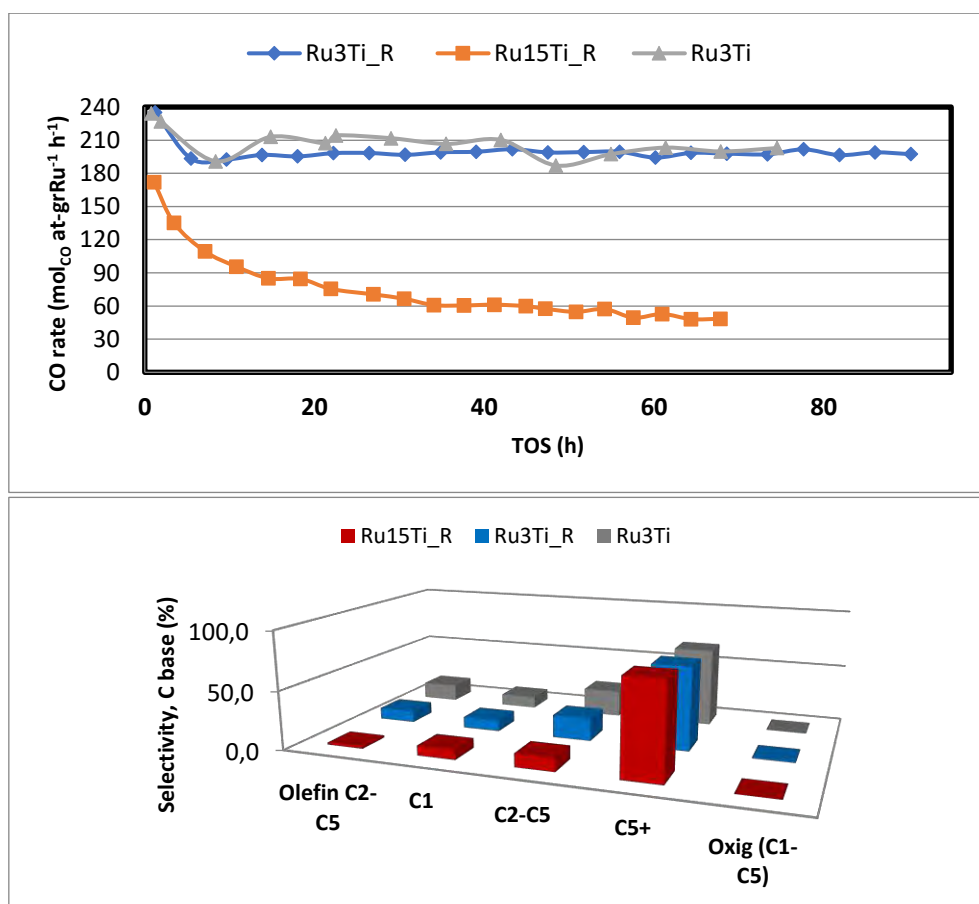


Figure 1. CO conversion rate (top) and selectivity (bottom) with Ru3Ti\_R, Ru15Ti\_R and Ru3Ti catalysts at 250 °C, 2 MPa, 7500 cm<sup>3</sup>/h/g and syngas H<sub>2</sub>/CO-ratio= 2.

#### 4. Conclusions

The results show that the TiO<sub>2</sub> 100 % rutile phase enhances the Ru dispersion. As a result a higher CO conversion and C5+ selectivity is obtained. Further results of Ru3Ti\_R-N will be reported in this study. It will help to elucidate the effect of the rutile and anatase phases of TiO<sub>2</sub> in the activity of the Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst for the FTS.

#### References

- [1] I.E. Agency. World Energy Outlook 2017. 2017.
- [2] J.M.G. Carballo, E. Finocchio, S. García, S. Rojas, M. Ojeda, J.L.G. Fierro. Catalysis Science & Technology. 1 (2011) 1013-1023.
- [3] A. Kim, D.P. Debecker, F. Devred, V. Dubois, C. Sanchez, C. Sassoey. Applied Catalysis B: Environmental. 220 (2018) 615-625.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.076

## Desoxigenación catalítica de ácido oleico sobre zeolitas FAU para la producción de biohidrocarburos

A. Lorente, J.M. Gómez\*, E. Díez, A. Rodríguez, I. Montes

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España

\*Autor principal: [segojmgm@ucm.es](mailto:segojmgm@ucm.es)

### 1. Introducción

La gran demanda de energía existente en el mundo combinada con requisitos medioambientales, económicos y sociales impulsa numerosos estudios de producción de combustibles renovables como alternativa a los combustibles fósiles. Una alternativa interesante es la producción de hidrocarburos a partir aceites vegetales no comestibles o aceites usados, los cuales no compiten con la producción de alimentos. Además, los procesos de desoxigenación mejoran notablemente las propiedades de estos hidrocarburos, reduciendo su viscosidad y aumentando su poder calorífico. En gran parte de estos trabajos, para conseguir mayor rendimiento a productos desoxigenados, se alimenta  $H_2$  a elevada presión y se utilizan metales nobles como fase activa<sup>1,2</sup>, prácticas que no se realizan en este estudio y por lo tanto mejoran la economía del proceso.

En este trabajo se ha estudiado la desoxigenación de ácido oleico, presente en aceites vegetales no comestibles hasta en un 70%<sup>3</sup>, sobre zeolita Y de relación Si/Al igual a 2,5 y sintetizadas en el laboratorio<sup>4</sup>. Concretamente, se estudia la influencia en los productos de reacción del catión intercambiado ( $H^+$ ,  $Na^+$  o  $K^+$ ) en la estructura de la zeolita.

### 2. Experimental

La zeolita NaY fue obtenida directamente por síntesis, mientras que las zeolitas KNaY y HNaY se consiguieron por intercambio iónico con disolución de KCl y agua sola, respectivamente.

Los experimentos se realizaron en continuo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente con control de temperatura. La mezcla de reacción, ácido oleico al 5% en peso en THF como disolvente, se alimentó continuamente (0,1 mL/min) mediante una bomba. La cantidad de zeolita empleada en cada experimento fueron 2 g. Las reacciones se llevaron a cabo a 425°C a presión atmosférica y empleando  $N_2$  como gas portador (20 mL/min). Antes de comenzar la reacción se sometió al catalizador a 425°C durante 1 h en corriente de  $N_2$ . Los productos de reacción se recogieron en un condensador empleando como refrigerante una mezcla de agua líquida e hielo. Se tomaron muestras cada 30 minutos, las cuales se analizaron posteriormente por cromatografía de gases para determinar la concentración de los diferentes productos de reacción y poder determinar la actividad catalítica (conversión, rendimiento y selectividad).

### 3. Resultados y discusión

Las zeolitas intercambiadas no mostraron variación en la estructura cristalina después del intercambio iónico. La zeolita KNaY presentó un 86% de intercambio del sodio, mientras que la HNaY solo un 16%. En la Figura 1 se muestra la conversión del ácido oleico durante 5 horas de reacción para cada uno de los cationes estudiados (NaY, KNaY y HNaY). En la Figura 2 se muestran las fracciones másicas de productos de reacción obtenidos. El carácter básico de la zeolita aumenta a menores relaciones molares Si/Al y con el intercambio del sodio por cationes menos electronegativos como el potasio, por tanto la basicidad aumenta:  $H^+ < Na^+ < K^+$  <sup>4</sup>.



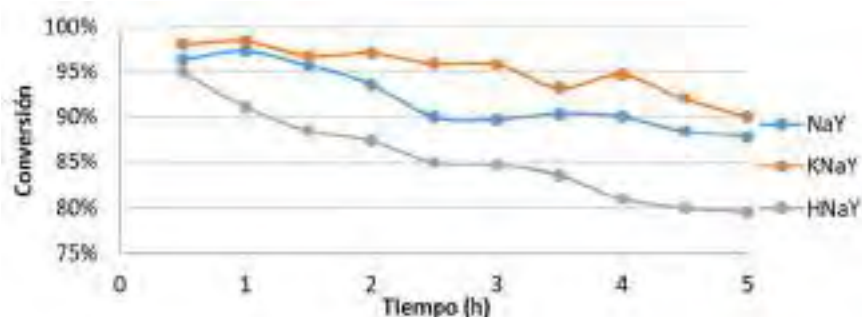


Figura 1. Conversión obtenida para cada tipo de zeolita.

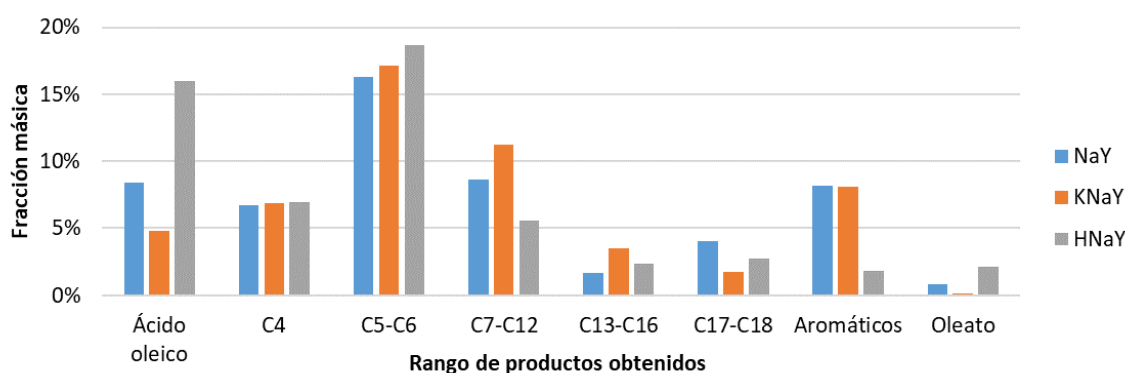


Figura 2. Fracciones másicas de los productos obtenidos.

El rango de productos obtenidos es muy amplio y no se pudieron identificar todos ellos, esto unido a que no se cuantifican los gases incondensables (fracciones del C1-C3) justifica que la suma de las fracciones másicas oscile entre el 40-50%.

Se cree que la ruta predominante de las reacciones es la descarboxilación ( $C_{18}H_{33}OOH \Rightarrow C_{17}H_{34} + CO_2$ ) aunque debido a la alta  $T^a$  de reacción y a la gran longitud de la cadena del ácido oleico, que no es capaz de penetrar completamente en la estructura zeolítica, se obtienen gran cantidad de productos de craqueo.

Analizando el efecto de cada catión, se observa que la mejor conversión y menor desactivación la otorga el  $K^+$ , mientras que la peor el  $H^+$ . Con la zeolita HNaY se obtiene una mayor cantidad de productos ligeros (más craqueo) y mayor cantidad de oleato de metilo (producto oxigenado que no interesa). Con la KNaY se obtiene mayor cantidad de productos intermedios (fracciones de C7 a C16) y la menor proporción de productos oxigenados (oleato). Con la NaY, sin embargo, se obtiene una mayor selectividad a hidrocarburos C17, produciéndose una mayor descarboxilación.

#### 4. Conclusiones

- A mayor basicidad de la zeolita, mayor conversión y menor desactivación.
- Un equilibrio entre centros ácidos y básicos (zeolita NaY) son los que ofrecen una mayor selectividad a hidrocarburos C17, vía descarboxilación.
- La cantidad de productos desoxigenados totales aumenta también con la basicidad de la zeolita.

#### Referencias

1. L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Renewable and sustainable energy reviews. 42 (2015) 1223-1233.
2. E. Santillan-Jiménez, M. Crocker, Journal of chemical technology and biotechnology. 87 (2012) 1041-1050.
3. A.E. Atabani, A.S. Silitonga, H.C. Ong, Renewable and sustainable energy reviews. 18 (2013) 211-245.
4. J.M. Gómez. Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. (2001) 24-40.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.077

## Metanación de CO<sub>2</sub> con catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en reactores de lecho fijo de alimentación única y distribuida. Estudio del gradiente térmico.

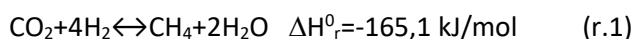
Paúl Durán, Iván Esteban, Eva Francés, Javier Herguido\*, José Ángel Peña

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores CREG, Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón I3A, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

\*Autor principal: [jhergui@unizar.es](mailto:jhergui@unizar.es)

### 1. Introducción

Como parte de las políticas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, los gobiernos buscan sustituir los sistemas energéticos basados en combustibles fósiles por otros fuertemente arraigados a las energías renovables [1]. Un ejemplo de ello se constata en el concepto “Power to Gas”, donde se aprovecha el excedente de energía eléctrica para la obtención de gas natural sintético. Esto se lleva a cabo mediante la reacción de Sabatier (r.1), utilizando como reactivos H<sub>2</sub> de origen electrolítico y CO<sub>2</sub>.



Dado el marcado carácter exotérmico de la reacción, en los reactores de lecho fijo se crean puntos calientes (*hot spots*) que favorecen la formación de CO, la deposición de residuos carbonosos y la eventual sinterización del catalizador [2]. Con el objetivo de minimizar dicho efecto adverso, se ha llevado a cabo el estudio de dos configuraciones de reactor: lecho fijo convencional y politrópico, en las que se modifica la distribución de reactivos en el lecho. Esto ha permitido estudiar los perfiles de temperatura en éste y sus efectos sobre la conversión de reactantes y estabilidad del proceso.

### 2. Experimental

El catalizador tiene como fase activa Ni, con una carga del 10% en peso. Está soportado sobre alúmina (*Puralox-Sasol*). El método de preparación consistió en la impregnación por humedad incipiente partiendo del precursor Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich). Posteriormente fue secado y calcinado hasta 500 °C (β=1°C/min). Se utilizó un diámetro de partícula entre 160 y 200 μm y fue caracterizado mediante XRD, BET y XRF para comprobar su correcta preparación.

Para analizar los perfiles de temperatura debidos a la reacción, se utilizaron dos reactores de lecho fijo de cuarzo (1,3 cm de diámetro interno): uno de alimentación única, y otro con 3 alimentaciones laterales, equidistantes a lo largo del lecho (h<sub>lecho</sub>=12cm). El caudal total alimentado fue de 250 STP mL/min (WHSV=0,75 h<sup>-1</sup>) para las condiciones estequiométricas. Se utilizaron como reactivos (90 %v) de una mezcla H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> con diferentes ratios. En el caso de alimentación distribuida, se alimentó todo el CO<sub>2</sub> por la entrada principal del lecho, siendo el H<sub>2</sub> repartido en cuatro partes iguales a diferentes alturas. Se probaron distintas temperaturas (TOS=1 h, para cada una) entre 400 y 250 °C, con incrementos de 25 °C.

El análisis de los productos gaseosos previa condensación de líquidos vaporizables, se realizó mediante un micro GC Agilent 490. En la Figura 1 (izquierda) se puede observar la disposición, tanto de alimentaciones como de los puntos de medición de temperatura (5 termopares tipo K), siendo el T3 aquel que controla el aporte de potencia del horno eléctrico utilizado.

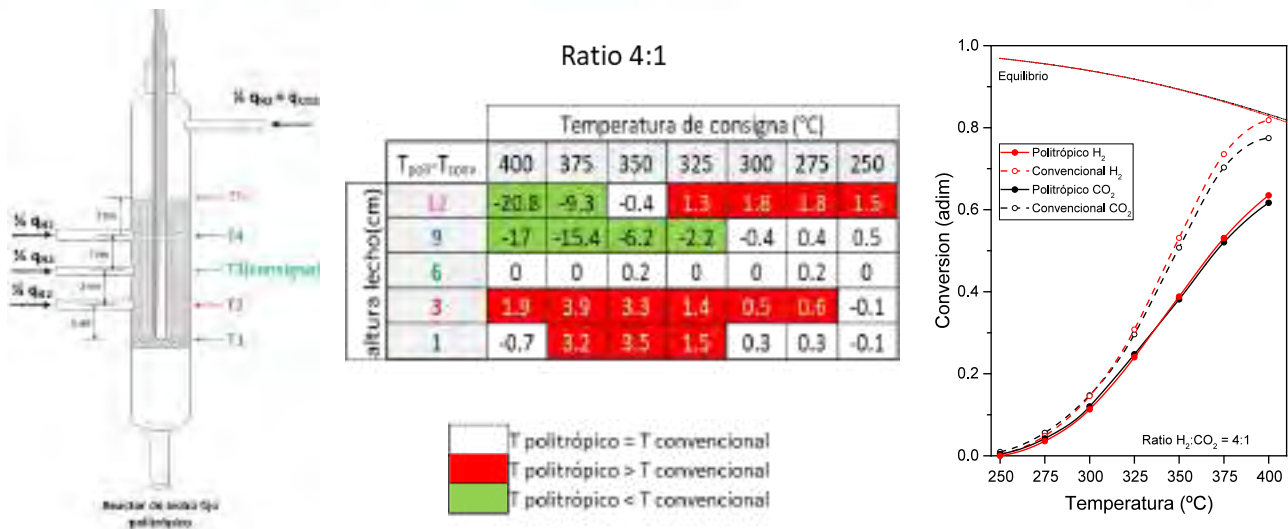


Figura 1. Esquema de la configuración de alimentación distribuida para la metanación de  $CO_2$  con catalizador Ni 10%wt/ $Al_2O_3$  (ratio catalizador:inerte = 1:20). Diferencia entre las temperaturas con alimentación distribuida y única (centro), y conversiones de reactivos (derecha) para ambas configuraciones y ratio  $H_2:CO_2=4:1$  comparadas con las de equilibrio.

### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 (derecha) se muestran las conversiones para la ratio molar  $H_2:CO_2 = 4:1$  a diferentes temperaturas de consigna. Se compara alimentación única (reactor convencional) con alimentación múltiple (reactor politrópico). Para todos los casos las conversiones son mayores cuando la alimentación es única. A 400 °C las conversiones están muy cercanas al equilibrio. Las conversiones de reactivos obtenidas son iguales entre sí a todas las temperaturas probadas, lo que descarta la presencia significativa de reacciones laterales. Al analizar los gradientes de temperatura ( $T_{politrópico} - T_{convencional}$ ) para cada posición (Figura 1 centro), se comprueba un descenso significativo en el politrópico respecto al convencional. Éste es especialmente relevante con las temperaturas más altas de consigna (375 y 400 °C). En ambos casos el mayor gradiente se observa en la zona más cercana a la de alimentación de reactivos (9 y 12 cm). Ello está ligado a la mayor presión parcial de los reactivos a la entrada del reactor convencional, que favorece mayores velocidades de reacción, y por tanto de generación de calor. Por el contrario, al final del lecho (3 y 1 cm), es la alimentación distribuida la que marca gradientes positivos (aunque reducidos). Esto se corresponde con la mayor presión de reactivos en la zona, debido a la cercana entrada lateral, que no existe en el lecho convencional. Paradójicamente, a temperaturas de consigna bajas, el lecho politrópico marca ligeros gradientes positivos que no existen en el reactor de alimentación única. Éste fenómeno responde al efecto refrigerante de la alimentación de reactivos en la entrada del lecho, que es mayor (por mayor caudal) en el reactor convencional. La escasa formación de CO observada, es más apreciable a altas temperaturas y con valores de consigna  $T > 325$  °C presenta selectividades muy diferentes según la configuración de alimentación adoptada (única o distribuida)

### 4. Conclusiones

Aunque con el reactor de alimentación distribuida se obtienen conversiones más bajas, también se verifican menores gradientes en el lecho, lo que redundaría en un menor castigo térmico del catalizador. Adicionalmente, se modifica la formación de subproductos no perseguidos, como es el caso del CO.

### Referencias

1. European Parliament. Directive 2009/28/EC
2. S. Rönsch, J. Schneider, S. Mattinschke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr. *Fuel* 166 (2016) 276-296.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.078

## Nanocristales de Ni como catalizadores *in situ* para la obtención de nanoláminas de grafeno altamente grafitizadas y estudio de sus propiedades electroquímicas en baterías de Li-ion

F.J. Soler-Piña<sup>1\*</sup>, C. Hernández-Rentero, A. Caballero y J. Morales

<sup>1</sup>Departamento Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, 10471, Córdoba, España

[q12sopij@uco.es](mailto:q12sopij@uco.es)

### 1. Introducción

Los elementos de transición, especialmente el Ni, son especies catalizadoras utilizadas en la preparación de formas especiales de carbono, por ejemplo, nanotubos.<sup>1</sup> Además de favorecer un cierto grado de grafitización, participa en la curvatura de las láminas. En general, la preparación de estas especies se lleva a cabo por descomposición en fase de vapor de los precursores orgánicos. En ausencia del catalizador, el carbono procedente de la pirolisis adopta una estructura altamente desordenada. Para aprovechar el efecto catalítico del Ni en la grafitización de C, en esta comunicación proponemos una ruta alternativa, la formación de nanopartículas dispersas de Ni obtenidas de la pirolisis de un complejo de ácido oleato-oleico de Ni, una especie que suministra simultáneamente el Ni y el C. Al realizar el calentamiento en atmósfera de N<sub>2</sub> a temperaturas superiores a 500 °C, obtenemos nanoláminas de grafeno altamente grafitizadas con nanocristales de Ni incrustados, propiedades que hacen que el composite sea atractivo para actuar como ánodo en baterías de Li-ion

### 2. Experimental

El método de síntesis utilizado se basa en una modificación del descrita por Xiao et al.,<sup>2</sup> en la que hemos incluido una etapa adicional: la pirolisis del complejo a dos temperaturas, 500 y 700 °C, bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>. Los productos se han caracterizado utilizando diferentes técnicas, XRD, XPS, RS, IR, TG y TEM. El comportamiento electroquímico se estudió en celdas de dos electrodos de tipo botón con Li como contraelectrodo. Para estos estudios se utilizaron las siguientes técnicas: voltametría cíclica, impedancia y cronopotenciometría.

### 3. Resultados y discusión

Los difractogramas de RX de las muestras obtenidas después de calentar a 500 y 700 °C mostraron las reflexiones típicas del Ni metal en su estructura cubica. Solo en la muestra calcinada a 700 °C (N700), se observó un pico bien definido y simétrico asignable al plano (002) del grafito. Los valores de tamaño de cristalito del Ni y C calculados fueron de 24 y 10 nm, respectivamente. La morfología del composite N700 se muestra en la Fig. 1. La fase de Ni aparece como nanocristales dispersos con un tamaño que varía de 10 a 30 nm, de acuerdo con el obtenido de los datos de RX. Con respecto al C grafitizado que cubre las nanopartículas de Ni, en la imagen de HREM, Fig. 2, se observan claramente los planos (002) del grafeno: Teniendo en cuenta el tamaño de 10 nm en la dirección <001> significaría que el grafeno contiene unas 30 láminas de átomos de C. En algunas regiones se observaron formas geométricas que recuerdan la estructura del nanotubo (ver recuadro de la Fig. 2). Estas formas son consistentes con el comportamiento del Ni como un catalizador eficaz no solo para mejorar la cristalinidad de C, sino también para la formación de esta estructura del C.<sup>1</sup>

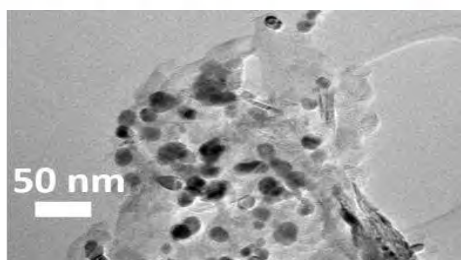


Figura 1. Imagen de TEM de N700

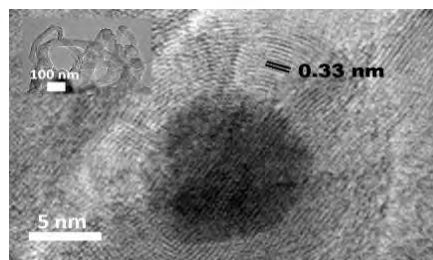


Figura 2. Nanocristal de Ni recubierto con nanoláminas de grafeno. Inserto: región con nanotubos de C.

Las curvas de voltametría cíclica de los primeros tres ciclos se muestran en la Fig. 4. Se pueden observar dos picos catódicos durante el primer proceso de litiación. El primero, ancho y bien definido, aparece por debajo de 1 V y se atribuye a la formación de una interfase (SEI) en la superficie de las nanoláminas de grafeno. La apreciable intensidad del pico es debido al pequeño tamaño de partícula. El segundo pico localizado por debajo de 0.2 V es causado por la intercalación de Li en el espaciado entre laminas del grafeno. Al cargar la celda, un pico intenso define el proceso de desintercalación de Li. Las siguientes dos curvas CV muestran perfiles muy similares sin el pico asignado a la formación de la SEI.

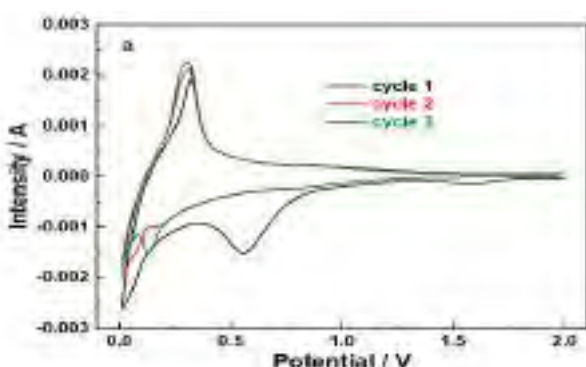


Figura 3. Curvas de VC del electrodo preparado N700.

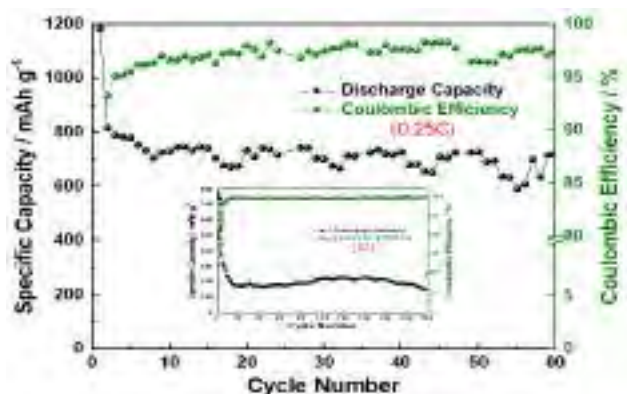


Figura 4. Valores de capacidad de descarga y eficiencia coulombica de N700 velocidad 0.25 C ( $C = 372 \text{ mAh/g}$ ). Inserto: ciclaje a 1C.

Los valores de capacidad específica en función del número de ciclos se muestran en la Figura 4. El valor promedio después de 50 ciclos fue de 723 mAh/g, casi el doble de la capacidad teórica del grafito (372 mAh/g). Al aumentar la densidad de corriente a 1C, se observó una disminución pronunciada en la capacidad liberada por el electrodo. El valor promedio es de alrededor de 205 mAh  $\text{g}^{-1}$  después de 200 ciclos (ver inserto en la Fig. 4). Asimismo, cabe destacar los valores de eficiencia coulombica próximos a un 100 %.

#### 4. Conclusiones

Un grafeno nanoestructurado altamente grafitizado con nanocristales encapsulados de Ni y sintetizado a través de una ruta de termólisis posee propiedades electroquímicas apropiadas para actuar como ánodo en baterías Li-ion. Varias causas explican este buen comportamiento. La existencia de una fase altamente conductora, como los nanocristales de Ni, reduce significativamente la resistencia del electrodo. En los primeros ciclos, la resistencia de transferencia de carga apenas alcanza 5  $\Omega$ , lo que mejora la movilidad del portador de carga y la reversibilidad de la reacción de intercalación/desintercalación de Li. La grafitización con alto contenido de carbono produce pequeños valores de polarización entre la curva de carga y descarga, lo que reduce significativamente la capacidad irreversible del electrodo.

#### Referencias

1. Fazle Kibria, A.K.M et al. *Catalysis Lett.* **2001**, 71, 229-236.
2. Hyeon, T. *Chem. Commun.* **2003**, 0, 927-934.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.079

## Optimización de las condiciones de reacción en la transesterificación de aceite de girasol por una Metodología de Superficie de Respuesta, empleando CaO como catalizador heterogéneo

Juan Calero<sup>1</sup>, Diego Luna<sup>1\*</sup>, Carlos Luna<sup>1</sup>, Felipa M. Bautista<sup>1</sup>, Alejandro Posadillo<sup>2</sup>, Antonio A. Romero<sup>1</sup>, Rafael Estevez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica/ Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed. Marie Curie, 14014, Córdoba, España;

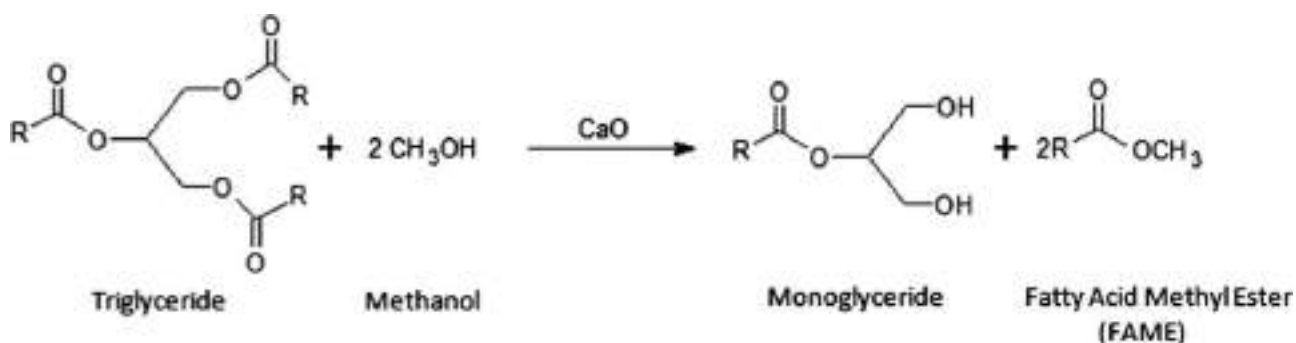
<sup>2</sup> Seneca Green Catalyst S.L., Campus de Rabanales, 14014, Córdoba, España; [seneca@uco.es](mailto:seneca@uco.es) (A.P.)

\* Correspondence: E-mail: [qo1lumad@uco.es](mailto:qo1lumad@uco.es); Tel.: +34-957212065

### 1. Introducción

El biodiesel es actualmente el biocombustible convencional más comúnmente aceptado. Está constituido por una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, que se pueden producir a partir de aceites y grasas, a través de una reacción de transesterificación con un alcohol de cadena corta, que se realiza normalmente con catalizadores básicos homogéneos, como el metóxido de sodio o potasio. Sin embargo, en la actualidad, la producción de este biocombustible aún no se considera completamente viable, ya que hay una serie de barreras técnicas y económicas que limitan su producción a escala industrial. Además de los residuos alcalinos del catalizador homogéneo empleado que deben eliminarse, el principal inconveniente se asocia a la producción de glicerina en una elevada proporción, superior al 10 % del peso del aceite de partida. No solo porque supone una disminución en el rendimiento atómico del proceso, sino que también es necesario limpiar el biodiesel obtenido de la glicerina residual mediante varios lavados con agua.

Una estrategia para evitar la producción de glicerina consiste en obtener un proceso de alcoholisis 1,3 regioselectivo de los triglicéridos. De esta manera, la glicerina se mantiene como un monoglicérido (MG), que de hecho es un éster alquílico de los ácidos grasos que constituyen los triglicéridos (TG). Este biocombustible, patentado como Ecodiesel, está constituido por una mezcla de dos partes de ésteres metílicos de los ácidos grasos (FAME) y una parte como MG, que integra el glicerol como un producto derivado soluble en el diesel convencional. En este sentido, se ha descrito que los monoglicéridos aumentan la lubricidad del biodiesel lo que supone una importante ventaja de este nuevo biocombustible, ya que incorpora una elevada cantidad de monoglicéridos. Recientemente se ha demostrado [1] que el carácter básico débil del óxido de calcio (CaO) permite lograr una metanolisis selectiva, donde el proceso consecutivo se detiene en la segunda etapa (Fig. 1).



**Figura 1.** Esquema representativo de la producción de ecodiesel, un biocombustible similar en sus propiedades químicas y físicas al biodiesel convencional, por la metanolisis estereoselectiva del aceite de girasol producida por el control cinético del proceso. Esto se debe al control cinético del proceso, dada la diferente naturaleza de los alcoholes, primarios (posiciones 1 y 3) y secundario (posición 2). La presente investigación lleva a cabo un estudio de optimización de los parámetros más importantes que operan en la metanolisis del aceite de girasol, utilizando CaO como catalizador heterogéneo, a través de un diseño de experimentos multifactorial, con una metodología de superficie de respuesta (RSM). Este estudio evalúa los efectos de varios parámetros experimentales para optimizar las condiciones experimentales (peso del catalizador, relaciones relativas aceite/metanol, temperatura, tiempo de reacción, etc.)

## 2. Experimental

La influencia de los diferentes parámetros del proceso, en la reacción de transesterificación 1,3-selectiva, y las condiciones óptimas para conseguir la selectividad y la viscosidad optima, se han estudiado utilizando un diseño multifactorial de experimentos, con tres factores ejecutados por el software StatGraphics® versión XVI centurion. Dos de ellos en tres niveles y el último en dos niveles, lo que nos da 36 reacciones (Tabla 1). Los experimentos se realizaron en orden aleatorio. Los parámetros experimentales seleccionados para este estudio fueron la temperatura de reacción, la cantidad de catalizador (CaO) y la relación molar de aceite / metanol. La Tabla 1 muestra los valores codificados y reales de los parámetros de proceso utilizados en la matriz de diseño. El tiempo de reacción en todos estos experimentos se fijó a 1 hora. Todos los experimentos fueron duplicados para evitar errores experimentales.

Variables	Unidad	Niveles		
		-1	0	1
Temperatura	° C	45	55	65
Cantidad CaO	g	0.1	0.4	0.7
Relación aceite/metanol	mol/mol	1/2	-	1/6

Tabla 1. Título de tabla (tamaño 9).

## 3. Resultados y discusión

El método ANOVA ha permitido la optimización de los parámetros de reacción de transesterificación, dada su efectividad en el análisis de variables. Los resultados del diseño factorial ponen de manifiesto que una relación molar 6: 1 de metanol a aceite, 7% en peso de catalizador de CaO, temperatura de reacción de 65 °C, tiempo de reacción de 60 minutos y contenido de agua del 0,3% con respecto al aceite, dan los mejores resultados (conversiones de alrededor del 70%; selectividad alrededor del 35%; viscosidades cinemáticas de aproximadamente 15,3 mm<sup>2</sup> / s). Además, el catalizador de CaO mantuvo una actividad sostenida después de ser utilizado repetidamente durante 20 ciclos.

## 4. Conclusiones

La metodología investigada aplicando catálisis heterogénea para producir un biocombustible, evita la generación de glicerina, y ofrece un rendimiento atómico comparativamente más alto (100%) en comparación con la producción convencional (alrededor del 90%). Además, esta metodología evita los pasos de purificación de la glicerina residual, disminuyendo el tiempo total de producción del biocombustible. Esto permite concluir que esta metodología supone un avance en lo que se refiere a la viabilidad técnica y económica de la incorporación de los biocombustibles al proceso de sustitución de los combustibles de origen fósil.

## Referencias

1. J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A.Romero A. Posadillo, C. Verdugo, Fuel, 122 (2014) 94–102.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.080

## Diseño de materiales periódicos mesoporosos bifuncionales para catálisis cooperativa

Dolores Esquivel<sup>1\*</sup>, Juan Amaro-Gahete<sup>1</sup>, Noelia Caballero-Casero<sup>2</sup>, Soledad Rubio<sup>2</sup>, César Jiménez-Sanchidrián<sup>1</sup>, José Rafael Ruiz<sup>1</sup>, Francisco J. Romero-Salguero<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Nanoquímica de la Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, Spain

<sup>2</sup> Departamento de Química Analítica, Instituto Universitario de Nanoquímica de la Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, Spain

\* Autor principal: [g12esmem@uco.es](mailto:g12esmem@uco.es)

### 1. Introducción

El diseño y síntesis de catalizadores sólidos conteniendo múltiples tipos de centros activos ha sido objeto de numerosas investigaciones. Las diferentes funcionalidades presentes en un mismo material pueden catalizar varias etapas de una misma reacción o, simplemente, trabajar de manera cooperativa alterando velocidades o selectividades de la misma. Un ejemplo de catálisis heterogénea cooperativa es la síntesis de Bisfenol A. Esta reacción catalizada por centros ácidos sulfónicos es promovida por grupos tioles, los cuales promueven la selectividad hacia el isómero p,p'.<sup>1</sup>

Dentro de las organosílices mesoporosas ordenadas, una familia de materiales híbridos que ha atraído un gran interés son los PMOs (Periodic Mesoporous Organosilicas). Estos materiales se sintetizan a partir de precursores disilánicos puente, del tipo (R'O)<sub>3</sub>Si-R-Si(O'R)<sub>3</sub>, siendo R un grupo orgánico, en presencia de un agente director de la estructura. Se caracterizan por presentar estructuras altamente ordenadas, elevadas áreas superficiales y una distribución homogénea de las unidades orgánicas en la estructura de sílice.<sup>2</sup>

En este trabajo de investigación se muestra una nueva estrategia de síntesis para el diseño de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos bifuncionales con grupos -SH y -SO<sub>3</sub>H. El carácter bifuncional de los materiales sintetizados se ha evaluado en la reacción de condensación de fenol con acetona para la formación de los diferentes isómeros de Bisfenol A.

### 2. Experimental

La síntesis de los materiales PMO bifuncionales se ha llevado a cabo siguiendo el esquema de síntesis recogido en la Figura 1. A una disolución acuosa que contiene HCl, KCl y P123, se añade gota a gota la mezcla de precursores (1) y (2) a diferentes relaciones molares.<sup>3</sup> La mezcla de reacción se agita a 45 °C durante 3 horas y a continuación, se adiciona H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para oxidar los grupos -SH a grupos -SO<sub>3</sub>H. La disolución se mantiene bajo agitación durante 24 horas y posteriormente, se envejece bajo condiciones estáticas a 100 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, el sólido blanco resultante se recupera por filtración y se lava repetidas veces con agua destilada. Finalmente, se seca a vacío a 100 °C. El proceso de extracción de las moléculas de P123 del interior de los poros así como la hidrólisis de los grupos tio-acético se realiza con una disolución etanólica acidificada. Para ello, 1 g de material se agita a reflujo en una disolución conteniendo 50 mL de EtOH y 1 mL de HCl (35% wt) durante 8 horas. A continuación, el sólido se filtra a vacío y se lava con EtOH. El procedimiento de extracción se repite dos veces. Finalmente, el sólido se seca a vacío a 120 °C.

Los materiales PMO bifuncionales con diferentes proporciones de grupos -SH y -SO<sub>3</sub>H (SH<sub>n</sub>/SO<sub>3</sub>H<sub>m</sub>@PMO) se han caracterizado por Difracción de Rayos-X (DRX), porosimetría de nitrógeno, Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C (<sup>13</sup>C RMN) y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). El carácter cooperativo de los



materiales se han estudiado en la condensación de fenol con acetona para la obtención de Bisfenol A. La separación y cuantificación de los isómeros de Bisfenol A se ha realizado con un espectrómetro de masas híbrido triple cuadrupolo/trampa de iones lineal acoplado a un cromatógrafo de líquidos.

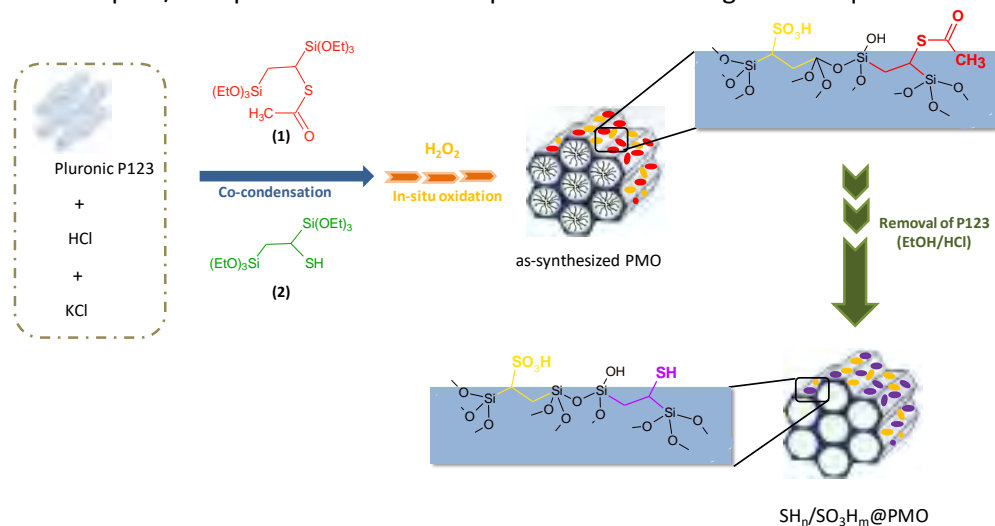


Figura 1. Esquema de síntesis de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos bifuncionales.

### 3. Resultados y discusión

Los difractogramas de Rayos-X de los materiales PMO bifuncionales muestran un pico intenso a  $2\theta=1$  y otros dos de segundo orden a ángulos mayores. Estos tres picos se atribuyen a los planos de reflexión (100), (110) y (200) característico de materiales con estructuras hexagonales ordenadas ( $P6mm$ ). Todos los materiales mostraron isoterma de adsorción-desorción tipo IV, típicas de materiales mesoporosos. Los valores de área superficial BET y diámetro de poro fueron similares para todos los materiales, no dependiendo del porcentaje y tipo de grupo funcional incorporado.

La identificación y distribución de los grupos  $-\text{SH}$  y  $-\text{SO}_3\text{H}$  en los diferentes materiales bifuncionales se confirmó por espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X. Los espectros de XPS S2p para todo los materiales mostraron dos bandas centradas a 169 y 165 eV, correspondientes a las especies de S oxidadas ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) y reducidas ( $-\text{SH}$ ,  $-\text{S}-\text{S}-$ ), respectivamente.

El efecto del carácter bifuncional de los PMOs sintetizados se evaluó en la reacción de condensación de fenol con acetona para la obtención de los diferentes isómeros de Bisfenol A.

### 4. Conclusiones

Se ha logrado sintetizar diferentes materiales PMOs con carácter bifuncional ( $-\text{SH}$  y  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) a partir de una nueva estrategia de síntesis. Todos los materiales con diferentes proporciones de grupos funcionales muestran estructuras altamente ordenadas. El diferente carácter bifuncional de los materiales ha sido evaluado en la formación de los diferentes isómeros de Bisfenol A. La selectividad hacia la obtención del isómero (p-p') se ve favorecida cuando el material PMO posee igual proporción de grupos tioles y grupos sulfónicos en su estructura.

### Agradecimientos

Los autores agradecen las ayudas concedidas por la Fundación Ramón Areces, Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346) y Fondos Feder.

### Referencias

1. E. L. Margelefsky, R. K. Zeidan, V. Dufaud, M. E. Davis, JACS. 129 (2007) 13691-13697.
2. P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F.J. Romero-Salguero, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 3913-3955.
3. D. Esquivel, O. van der Berg, F. J. Romero-Salguero, P. Du Prez, P. Van der Voort, Chem. Commun. 49 (2013) 2344 - 2346.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.081

## **Reducción MPV catalizada por $MgO_x$ , $ZrO_x$ , $TiO_x$ y sistemas mixtos de Mg-Ti y Zr-Ti.** **Almudena Parejas \***, Jesús Hidalgo-Carrillo, Manuel Jorge Cuesta-Rioboo, Alberto Marinas, Francisco José Urbano.

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUIQFN, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071, Córdoba, España

\*q12pabaa@uco.es

### **1. Introducción**

La transformación de residuos naturales procedentes de la agricultura en moléculas plataforma es una de las líneas de investigación más prometedoras para la obtención de productos químicos de alto valor añadido. Dentro de estas moléculas plataformas se encuentra el furfural [1], pudiendo ser obtenido a partir de la lignocelulosa. El furfural puede ser convertido en una amplia cantidad de compuestos químicos, destacando entre ellos el alcohol furfurílico, en cuya síntesis se emplea aproximadamente un 60 % del furfural producido. Este alcohol es empleado como plastificante, resinas de furano, aditivo en el hormigón, lubricante, etc.

Una de las rutas de transformación del furfural en alcohol furfurílico transcurre mediante la reacción de reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) a través de un donador de hidrógeno, como el propan-2-ol [2]. Esta reacción incluye la formación de un estado de transición cíclico de seis miembros, donde el alcohol reductor y el compuesto carbonilo se encuentran coordinados a un catión metálico central (centro de Lewis) con la colaboración de los centros básicos del catalizador. En este trabajo se describe la reducción de MPV del furfural con propan-2-ol, empleando como catalizadores  $MgO_x$ ,  $ZrO_x$ ,  $TiO_x$  y sistemas mixtos a base de Mg-Ti y Zr-Ti.

### **2. Experimental**

Los catalizadores a base de  $MgO_x$ ,  $ZrO_x$  y  $TiO_x$  puros, así como los sistemas mixtos Mg-Ti y Zr-Ti fueron sintetizados por el método sol-gel. La disolución precursora se adicionó mediante un perfusor a una disolución de  $NH_4OH$  de pH 10. El pH se mantuvo constante mediante la adición de  $NH_4OH$  según las necesidades. El sol se dejó envejecer durante toda la noche formándose un precipitado (gel), que fue filtrado, secado, calcinado a 200 °C y, finalmente, tamizado (tamiz de 0,149 mm).

Los catalizadores fueron caracterizados mediante una amplia variedad de técnicas para determinar su química (ICP-MS), propiedades texturales (isotermas BET), comportamiento térmico (ATG), fases cristalinas (DRX), composición química superficial (XPS), morfología (TEM) y acidez-basicidad superficial (TPD de piridina y  $CO_2$ ). Además, para ampliar información sobre las propiedades ácido-básicas superficiales, se llevaron a cabo estudios para determinar el tipo de centros ácidos mediante DRIFT de piridina quimisorbida, así como el comportamiento de los sólidos en la reacción test de transformación del 2-metil-3-butin-2-ol (MBOH).

Los catalizadores sintetizados se ensayaron en la reacción de reducción de MPV del furfural se llevó a cabo bajo *i*) calefacción convencional en un multi-reactor *Carousel 12 Plus™ Reaction Station (Discovery Technology)* *ii*) radiación de microondas utilizando un equipo CEM-DISCOVER controlado con un PC, fijándose una temperatura de 100 °C en ambos casos. Las condiciones de reacción realizadas por calentamiento convencional consistieron de 100 mg de catalizador, 5 mL de propan-2-ol y 0.5 mL de furfural durante 20h; en las reacciones desarrolladas bajo microondas la proporción relativa de catalizador, propan-2-ol y furfural fue la misma, pero empleando un volumen total de reacción de 2 mL y un tiempo de reacción de 2h. Los productos de reacción fueron analizados mediante GC-FID.

### **3. Resultados y discusión**

Los valores de superficies específicas ( $S_{BET}$ ) obtenidos en los sólidos que contienen Zr y/o Ti se encuentran en el rango de 219-263  $m^2/g$ . Por otro lado, en los sólidos compuestos por Mg, estos valores son más bajos, 42-81  $m^2/g$ . En los perfiles termogravimétricos se puede observar cómo la presencia de titanio retarda la cristalización del óxido de zirconio, pero favorece la transformación de  $Mg(OH)_2$  a  $MgO$ . Los resultados obtenidos en el análisis XPS de los sólidos mostraron desplazamientos de sus bandas de energía de ligadura, sugiriendo la posible interacción en ellos con la presencia de compuestos de titanio.

Las propiedades ácido-base de los catalizadores se determinaron mediante TPD de piridina y  $CO_2$ . En el sólido  $ZrO_x$  existe la misma cantidad de centros ácidos y básicos superficiales (relación  $CO_2/Py=1.09$ ). En el sólido  $TiO_x$  presentó una mayor cantidad de centros ácidos que de centros básicos ( $CO_2/Py=0.57$ ), mientras que para el  $MgO_x$  la proporción de centros básicos fue mayoritaria ( $CO_2/Py=3.39$ ). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la reacción test del MBOH donde el  $ZrO_x$  condujo a un 53% de selectividad a productos formados sobre pares de centros ácido-base, el  $TiO_x$  proporcionó un 73% de selectividad a productos formados sobre centros ácidos y el  $MgO_x$  un 96% de selectividad a productos formados sobre catalizadores básicos.

Por otro lado, mediante DRIFT de piridina, se determinó la naturaleza de los centros ácidos (Lewis y/o Brønsted) de los sólidos. Para el  $ZrO_x$  los centros ácidos fueron mayoritariamente de tipo Lewis, mientras que el  $TiO_x$  y los sistemas mixtos Zr-Ti muestran ambos tipos de centros ácidos.

En la Tabla 1 aparecen los resultados obtenidos en la reacción de reducción MPV del furfural a alcohol furfurílico empleando propan-2-ol como donador de hidrógeno.

**Tabla 1.** Resultados obtenidos en la reacción de reducción MPV bajo calentamiento convencional (t=20h) y microondas (t=2h). Conversión del furfural, selectividad y rendimiento a alcohol furfurílico.

Catalizador	Calentamiento convencional			Calentamiento por Microondas		
	Conv. (%)	Sel. FUOL (%)	Rend. FUOL (%)	Conv. (%)	Sel. FUOL (%)	Rend. FUOL (%)
$ZrO_x$	50.1	90.4	45.3	27.6	96.8	26.7
Zr:Ti (3:1)	42.9	88.2	37.8	19.8	97.9	19.4
Zr:Ti (1:1)	30.2	79.0	23.9	20.9	75.2	15.7
Zr:Ti (1:3)	22.3	80.5	18.0	17.1	79.5	13.6
$TiO_x$	16.2	68.7	11.1	7.4	53.5	4.0
Mg:Ti (1:3)	11.6	35.4	4.1	7.2	31.5	2.3
Mg:Ti (1:1)	13.4	46.6	6.3	8.6	47.8	3.1
Mg:Ti (3:1)	15.8	48.0	7.6	7.4	46.0	3.4
$MgO_x$	15.2	56.0	8.5	7.9	57.8	4.6

Bajo calentamiento convencional, entre los sólidos puros, el  $ZrO_x$  fue el más activo (90% de selectividad), seguido del  $TiO_x$  y el  $MgO_x$ . En los sólidos mixtos, se observa como la selectividad a alcohol furfurílico disminuye en presencia de compuestos de titanio. El comportamiento es similar cuando se emplea calentamiento por microondas, llegándose a obtener una selectividad del 96.8% cuando se utiliza  $ZrO_x$ . Los resultados sugieren un efecto sinérgico de los pares de centros ácido-base presentes en el  $ZrO_x$ .

#### 4. Conclusiones

Se sintetizaron sólidos puros basados en  $MgO_x$ ,  $ZrO_x$ ,  $TiO_x$  y mixtos basados en Mg-Ti y Zr-Ti. El  $ZrO_x$  presenta pares de centros ácido-base mientras que el  $TiO_x$  es fundamentalmente ácido y el  $MgO_x$  es mayoritariamente básico. En la reducción MPV de furfural se obtuvo un mayor rendimiento cuando se emplea el sólido  $ZrO_x$  lo que parece apuntar a que la reacción transcurre a través de pares de centros ácido-básicos.

**Agradecimientos:** La financiación de la Fundación Ramón Areces y del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU)).

#### Referencias

- J.J. Bozell, G.R. Peterson, *Grren Chem.* 12 (2010) 539-554.
- H. Meerwen, R. Schmidt, *Justus Liebigs Annalen der Chemie.* 444 (1925) 221-238.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.082

## Metales nobles vs no nobles en el foto-reformado del glicerol.

**Jesús Hidalgo-Carrillo\***, Francisco J. López-Tenllado, Julia Morales-Roldan, Elena Sánchez López, Alberto Marinas, Francisco J. Urbano.

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (anexo). E-14014 Córdoba, España.*

\*Jesús Hidalgo Carrillo: [jesus.hidalgo@uco.es](mailto:jesus.hidalgo@uco.es)

### 1. Introducción

La producción foto-catalítica de hidrógeno se ha demostrado como una tecnología ecológica y prometedora para la generación de hidrógeno, desde que Fujishima y Honda produjeron hidrógeno a partir de agua utilizando  $\text{TiO}_2$  como foto-catalizador. Se han realizado varias investigaciones para mejorar la eficiencia de este proceso. La adición de un reactivo orgánico de sacrificio condujo a una mejora en la producción de hidrógeno a través de un proceso de foto-reformado, donde el reactivo de sacrificio reacciona irreversiblemente con el hueco y estabiliza el par electrón-hueco generado.

El  $\text{TiO}_2$  ha sido el sistema más estudiado en este proceso y la modificación con metales nobles es una de las formas más eficientes para mejorar la actividad. Pero la mayor desventaja que éstos presentan, es el alto coste de estos metales. Por ello, unas las principales líneas de investigación dentro del foto-reformado, es la búsqueda de alternativas más económicas para la producción de hidrógeno, siendo una de las alternativas la utilización de metales no nobles.

En este trabajo se compara la utilización de metales no nobles frente a otros nobles en el foto-reformado del glicerol, así como la influencia en la producción de  $\text{H}_2$  de la utilización de diferentes métodos de incorporación del metal (impregnación vs deposición-precipitación) y del pre-tratamiento del catalizador.

### 2. Experimental

Distintos metales nobles (Pt, Au) y no nobles (Cu, Fe, Ni, Co, Zn) fueron soportados sobre  $\text{TiO}_2$  comercial (Evonik P25) utilizando como métodos para la incorporación del metal la deposición-precipitación (DP) y la impregnación (IMP). La carga nominal de metal fue del 0,5 % en peso, utilizando cloruros metálicos como precursores metálicos en ambos métodos. Los fotocatalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas como microscopia TEM y SEM, XRD, XPS, UV-Vis e ICP-MS para conocer sus propiedades físico-químicas, texturales y estructurales.

El proceso de reformado fotocatalítico (foto-reformado) se desarrolló en un reactor cilíndrico de inmersión Pyrex (23 cm de largo  $\times$  5 cm de diámetro interno, con un volumen total de  $190 \text{ cm}^3$ ). El medio de reacción consistió en 65 mL de una disolución de glicerol al 10% (v/v) en agua destilada y 60 mg de fotocatalizador (0.92 g/L). El sistema está termostatzado mediante recirculación de agua a  $20^\circ\text{C}$ . En sistema se inertiza y estabiliza durante 1 hora, pasando un flujo de Ar ( $20 \text{ mL/min}$ ). Tras este periodo, la disolución fue irradiada con una lámpara de media presión de mercurio (125 W, *Photochemical Reactors Ltd.*, Model 3010). El flujo de Ar arrastra los gases producidos durante el proceso hacia el espectrómetro de masas Hyden HR20, donde son analizadas en continuo la  $m/z=2$  para el  $\text{H}_2$  y  $m/z=44$  para el  $\text{CO}_2$ . Para el estudio del pre-tratamiento del fotocatalizador, previamente a la reacción se realizó la reducción previa del catalizador, en atmósfera de hidrógeno durante 1 hora a  $400^\circ\text{C}$ .

### 3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la producción de hidrógeno en el foto-reformado de glicerol (6h) para los diferentes metales incorporados sobre el P25 siguiendo el método de deposición-precipitación (DP). Se observa como la producción de los metales nobles es superior a los de no nobles, especialmente la de Pt(0.5%)DP con

11.8 mmoles de H<sub>2</sub>. Entre los no nobles, los catalizadores Cu(0.5%)DP (2.2 mmoles de H<sub>2</sub>) y Ni(0.5%)DP (2.1 mmoles de H<sub>2</sub>), son los que mostraron una mayor actividad.

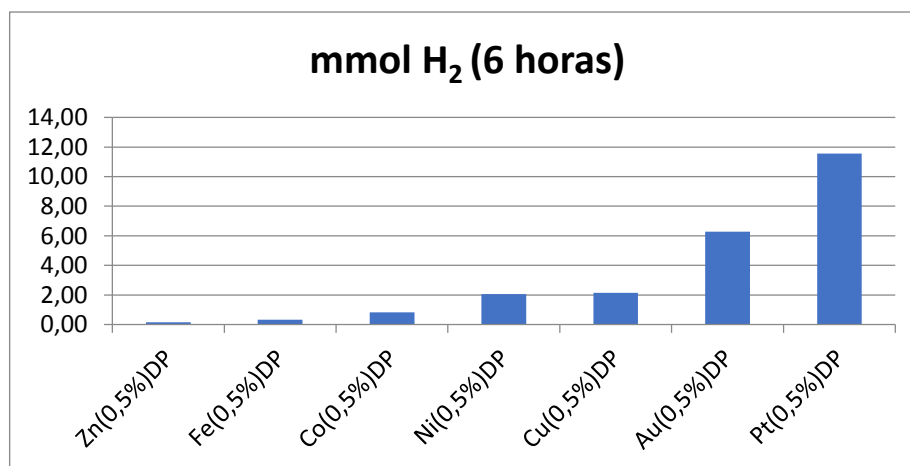


Figura 1. Producción de hidrógeno en el foto-reformado de glicerol sobre los catalizadores sintetizados, tras 6 horas de reacción.

Con respecto a la influencia de los métodos de incorporación del metal, el de deposición-precipitación siempre condujo a unas mayores producciones de H<sub>2</sub> con respecto al de impregnación, debido a una deposición de las partículas metálicas más homogénea y con un menor diámetro de partícula.

Por otro lado, el pre-tratamiento reductor de los fotocatalizadores siempre condujo a unos valores mayores de producción de hidrógeno, e excepción de los catalizadores de oro. En este sentido, en el caso del Pt, la producción de H<sub>2</sub> llega a ser 4 veces mayor cuando es pre-reducido, obteniéndose hasta 50 mmol de H<sub>2</sub> frente a los 11,6 mmoles de H<sub>2</sub> obtenidos para el catalizador sin pre-tratamiento. La eliminación de cloruros del catalizador durante el proceso de reducción, observada mediante XPS, puede ser la causa de este aumento en la actividad catalítica.

En el Ni(0.5%)DP tras el pre-tratamiento, además del incremento de producción de H<sub>2</sub>, que pasó de 2 a 11 mmol de H<sub>2</sub>, se observó un cambio en su comportamiento catalítico. La relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> del catalizador pasó de 8 (valor parecido a todos los metales no nobles) a 5,5 (valor parecido a los metales nobles), lo que significa, que se producen menos compuestos intermedios, y se acerca más al foto-reformado total (solo como productos CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>). Este fenómeno no se dio en ningún otro catalizador, poniendo de manifiesto, que el pre-tratamiento reductor del catalizador de Níquel no solo conduce a la reducción del metal, sino que también genera cambios en la partícula metálica o potencia las interacciones metal-soporte que afectan al proceso fotocatalizado.

#### 4. Conclusiones

Los fotocatalizadores que incorporan metales nobles mostraron una mayor producción de H<sub>2</sub> que los que incorporan metales no nobles. Sin embargo, la utilización de Ni como co-catalizador mostró unos resultados interesantes, especialmente cuando se lleva a cabo la reducción previa a la reacción.

El método de síntesis de deposición-precipitación condujo a un diámetro de partícula metálica menor y más homogénea que el método de impregnación, siendo más adecuado para el foto-reformado de glicerol. De los catalizadores sintetizados, el Pt(0.5%)DP pre-reducido es el sistema con el que se obtuvo la mayor producción de H<sub>2</sub> (50 mmoles de H<sub>2</sub>), mientras que entre los metales no nobles, el Ni(0.5%)DP pre-reducido es el que mejor comportamiento mostró (11 mmol de H<sub>2</sub>). Además, este catalizado a base de Ni mostró un comportamiento catalítico similar al de los metales nobles tras la reducción, posiblemente causado por un cambio en la partícula metálica o a una interacción metal-soporte.

**Agradecimientos:** La financiación de la Fundación Ramón Areces y del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU)).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.083

## Sinergia entre las etapas de síntesis y deshidratación de metanol en la síntesis directa de DME sobre un catalizador bifuncional

A. Portillo\*, A. Ateka, P. Rodríguez-Vega, M. Sánchez-Contador, J. Ereña, A.T. Aguayo y J. Bilbao

Dpto. Ingeniería Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apartado 644, 48080, Bilbao

\*Ander Portillo: [ander.portillo@ehu.eus](mailto:ander.portillo@ehu.eus)

### 1. Introducción

El interés de la producción de dimetil éter (DME) se justifica por sus perspectivas como combustible doméstico y de automoción, vector de H<sub>2</sub> y materia prima para la producción de olefinas, y también por la posibilidad de producirlo (via gasificación) desde materias primas de gran disponibilidad (gas natural), renovables (biomasa) y residuos de la sociedad de consumo (plásticos, neumáticos).<sup>1</sup> La síntesis directa de DME (en una única etapa) resulta más atractiva que la síntesis convencional en dos etapas (síntesis de metanol y su deshidratación a DME, en reactores individuales), debido a la necesidad de un solo reactor y a sus menores limitaciones termodinámicas, que facilitan la valorización de CO<sub>2</sub> junto con el gas de síntesis. El proceso requiere de un catalizador con una función metálica para la síntesis de metanol (MeOH), y una función ácida para la deshidratación a DME. Si bien la función metálica CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la más estudiada, la estabilidad del Cu es mejorada sustituyendo la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por otros promotores (MnO y ZrO<sub>2</sub> entre otros). Como funciones ácidas, la zeolita HZSM-5 (con diferentes modificaciones para pasivizar su acidez) y los silicoaluminofosfatos (SAPO-11, -18), son materiales con menor capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>O y por tanto más estables que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizada industrialmente para la deshidratación de MeOH.

Para valorar la ventaja del catalizador bifuncional, bien establecida termodinámicamente,<sup>2</sup> se ha estudiado la influencia del contacto entre las funciones metálica (CuO-ZnO-MnO (CZMn) y CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> (CZZr)), y ácida (SAPO-18), comparando la conversión, rendimientos de DME y distribución de productos, para tres alternativas: (A) dos lechos consecutivos y separados, con las funciones metálica y ácida en cada uno de ellos; (B) un único lecho con una mezcla homogénea de partículas de ambas funciones; (C) un catalizador bifuncional que se ha preparado integrando ambas funciones (mediante empastillado) en la misma partícula. En los tres casos, la relación másica entre las funciones metálica y ácida es de 2:1.

### 2. Experimental

Los experimentos se han llevado a cabo en equipo Microactivity Reference, PID Eng. Tech., que dispone de un reactor de lecho fijo. El análisis de la corriente de productos se ha realizado en un micro-cromatógrafo de gases (Varian CP4900) en continuo. Las condiciones de reacción han sido: 275 °C; 30 bar; 5 g<sub>cat</sub> h mol<sub>C</sub><sup>-1</sup>; alimentación, gas de síntesis (H<sub>2</sub>+CO) con una relación molar H<sub>2</sub>/CO de 3. En todos los casos, el catalizador se ha mezclado en el lecho en un sólido inerte (carborundum, con un tamaño medio de partícula de 35  $\mu$ m) para evitar puntos calientes y asegurar el régimen isoterma. La preparación y análisis de las funciones metálicas y ácida han sido descritas anteriormente, así como la definición de los índices de reacción (conversión, rendimientos y selectividades).<sup>3</sup>

### 3. Resultados y discusión

En las Figuras 1 y 2 se muestran los rendimientos y las selectividades de los productos (DME, MeOH y parafinas) y los valores de conversión de CO obtenidos para tres configuraciones del lecho, con los catalizadores CZZr/SAPO-18 y CZMn/SAPO-18, respectivamente. Atendiendo a los resultados, para las dos funciones metálicas la conversión de CO y el rendimiento de DME sigue el orden C > B > A, poniendo de manifiesto que el contacto entre las funciones metálica y ácida en el catalizador bifuncional es clave para

favorecer la sinergia entre las dos reacciones individuales, soportando así experimentalmente lo esperado en virtud de la termodinámica.<sup>2</sup> Integrando las dos funciones en la misma partícula, el metanol sintetizado en la función metálica es rápidamente deshidratado en la función ácida, desplazando el equilibrio termodinámico de la síntesis. Además, el contacto entre las funciones metálica y ácida favorecerá la integración térmica de las reacciones. Comparando los resultados para los dos catalizadores bifuncionales, con el CZMn/SAPO-18 se alcanza el mayor rendimiento de DME (20.9 %) y la mayor selectividad (92 %). Destaca también en este catalizador el menor rendimiento y selectividad de hidrocarburos (formados por reacciones secundarias, tanto Fischer Tropsch desde los reactantes, como mediante el mecanismo de pool de hidrocarburos desde metanol y DME).

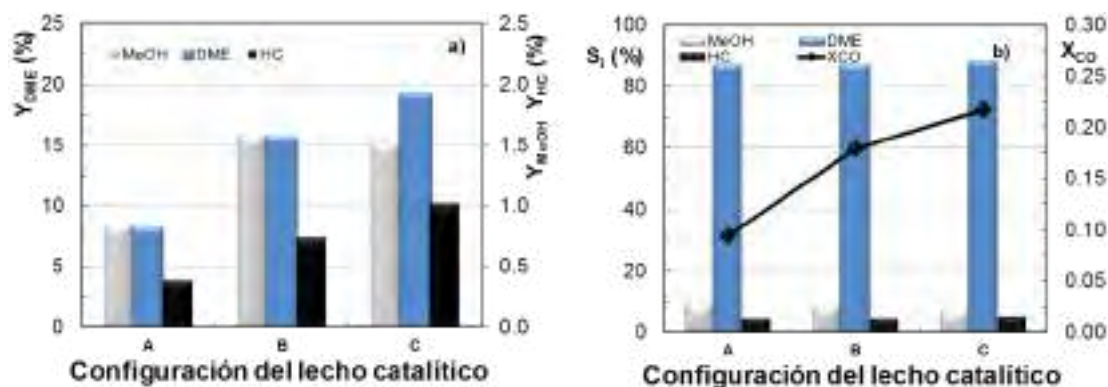


Figura 1. (a) Rendimiento de productos (DME, MeOH, HC); (b) Selectividad y conversión de CO obtenidos para cada configuración del lecho con las funciones individuales CZMn y SAPO-18.

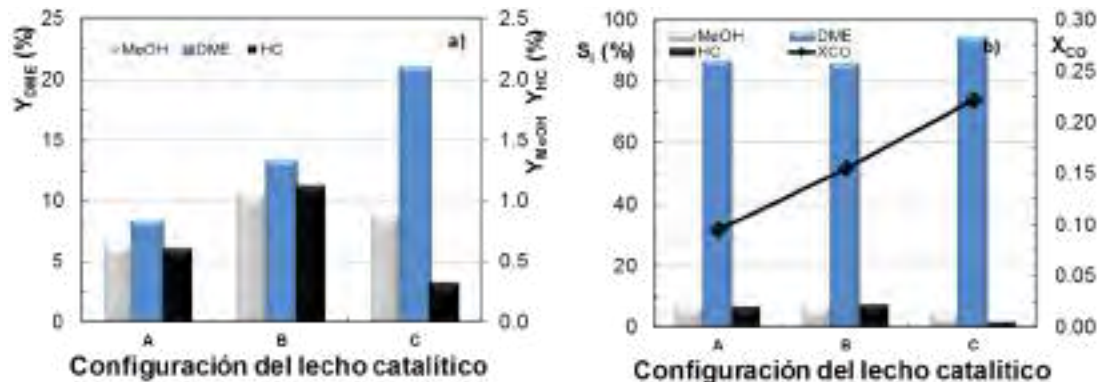


Figura 2. (a) Rendimiento de productos (DME, MeOH, HC); (b) Selectividad y conversión de CO obtenidos para cada configuración del lecho con las funciones individuales CZMn y SAPO-18.

#### 4. Conclusiones

La configuración del lecho catalítico es un factor clave en la síntesis de DME, que es un paradigma de integración de dos procesos catalíticos que transcurren en serie. Un buen contacto entre las funciones individuales en la misma partícula, favorece la sinergia de su actividad, aumentando notablemente el avance de cada reacción individual y atenuando las reacciones secundarias de formación de hidrocarburos.

#### Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2016-77812-R) y del Gobierno Vasco (Proyecto IT748-13). A. Portillo agradece al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades su beca predoctoral (BES-2017-08113).

#### Referencias

1. G. Leonzio, J. CO<sub>2</sub> Util. (2018), 27, 326–354.
2. A. Ateka, P. Pérez-Urriarte, M. Gamero, J. Ereña, A.T. Aguayo, J. Bilbao, Energy (2017), 120, 796-804.
3. A. Ateka, I. Sierra, J. Ereña, J. Bilbao, A. T. Aguayo, Fuel Process. Technol. (2016), 152, 34–45.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.084

## Reducción de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> usando materiales nanocarbonosos o monolitos recubiertos de alumina como soportes.

Ainhoa Bustinza, Laura Roldán, Enrique García-Bordejé\*

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, Spain,

\*[jegarcia@icb.csic.es](mailto:jegarcia@icb.csic.es)

### 1. Introducción.

Las energías renovables es una de las soluciones energéticas del futuro, debido a los riesgos medioambientales del uso de los combustibles fósiles y que sus reservas son limitadas. Sin embargo, la producción de energía a partir de fuentes renovables es intermitente, no coincidiendo normalmente la demanda y oferta ni en el tiempo, ni en el espacio. Por tanto, urge el desarrollo de soluciones para el almacenamiento y transporte de la energía renovable. Una solución es la conversión de la energía renovable en H<sub>2</sub> mediante electrolisis. El principal problema es su almacenamiento y transporte puesto que el tiempo típico de descarga en las infraestructuras actuales es menos de 100 horas. Cuando se requiere almacenamiento por largo tiempo, una opción es la conversión de H<sub>2</sub> con CO<sub>2</sub> en gas natural sintético (CH<sub>4</sub>), que puede almacenarse en las actuales infraestructuras sin limitación. Además, el uso de CO<sub>2</sub> como materia prima contribuye a cerrar el ciclo del carbono con el beneficio medioambiental que ello conlleva.

La reacción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> se descubrió hace más de un siglo y se conoce como reacción de Sabatier [1]. Diferentes metales de transición y nobles soportados en óxidos metálicos se han usado como soporte de catalizador en esta reacción. El uso de materiales carbonosos en esta reacción es muy escaso, incluso se ha descrito que los nanotubos de carbono (CNT) son inactivos para esta reacción, lo que se atribuye a la incapacidad de quimisorber CO<sub>2</sub> por parte del soporte [2].

Para la aplicación industrial de esta tecnología es fundamental el diseño del reactor catalítico. La hidrogenación de CO<sub>2</sub> para producir CH<sub>4</sub> es altamente exotérmica ( $\Delta H_r^\circ = -165$  kJ/mol). Por tanto, es esencial una adecuada evacuación del calor generado para evitar puntos calientes que disminuyen el rendimiento a CH<sub>4</sub> y la vida del catalizador. Para solucionarlo, se han usado diferentes tipos de reactores como lechos fluidizados, reactores multitubulares enfriados externamente o reactores en etapas con enfriamiento intermedio [3]. Mas recientemente, se ha propuesto el recubrimiento de intercambiadores de calor con la fase catalíticamente activa. De manera que se integra la reacción y el enfriamiento. En este contexto, el recubrimiento catalítico de monolitos se ha propuesto como un modelo para el recubrimiento de intercambiadores de calor para la metanación de CO<sub>2</sub> [4]. Además, los monolitos tienen baja pérdida de carga lo que permitiría convertir el CO<sub>2</sub> de gases de postcombustión, que se emiten a presión atmosférica, sin necesidad de represurizarlos.

En este trabajo, hemos soportado nanopartículas de Ru en nanotubos de carbono (CNTs), nanofibras de carbono (CNFs) y nanofibras dopadas con nitrógeno (N-CNF). Los catalizadores con un 5% Ru soportados en CNF, N-CNF y CNT se han comparado a un catalizador comercial de 5% de Ru en alumina (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Para estudiar la relación entre la estructura y el comportamiento, los catalizadores se han caracterizado exhaustivamente por TEM y técnicas transitorias como desorción a temperatura programada (TPD) y reacción superficial a temperatura programada (TPSR). En una segunda parte, monolitos de cordierita se han recubierto con alumina. Posteriormente, se ha utilizado como fase activa Ni, Ru y catalizadores bimetalicos de ambos optimizando la preparación del catalizador para la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

### 2. Experimental

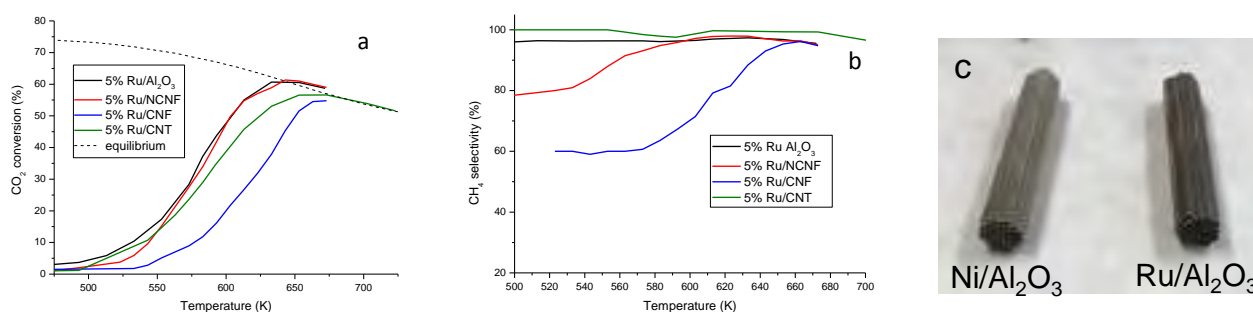


Varios porcentajes de Ru (0.5, 2 y 5 wt%) se soportaron tanto en las CNF, N-CNF y CNT en polvo por impregnación húmeda de  $(\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3))$ . 50 mg del catalizador diluido con SiC se introdujo en un reactor de cuarzo, se redujo a 425 °C en  $\text{H}_2$  y se ensayó en con una alimentación de 60 ml/min de 5 %  $\text{CO}_2$ , 15 %  $\text{H}_2$  y Ar hasta balance. Los gases a la salida se analizaron con un cromatógrafo de gases Agilent Micro GC 3000A. Los catalizadores se compararon con un catalizador comercial con 5% Ru en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Para estudiar la relación entre la estructura y el comportamiento, los catalizadores se han caracterizado por TEM y por técnicas transitorias como la desorción a temperatura programada de  $\text{CO}_2$  pre adsorbido ( $\text{CO}_2\text{-TPD}$ ) y de reacción superficial a temperatura programada (TPSR).

Asimismo, se han preparado monolitos recubiertos de alumina y se han impregnado con nitratos de Ni o Ru obteniendo una distribución homogénea del metal sobre el monolito (Figura 1c)

## 2. Resultados y discusión

Se ha encontrado que la selectividad a  $\text{CH}_4$  es muy sensible a la carga de Rutenio [5]. Para las cargas de Ru bajas (0.5 y 2 wt% Ru), el principal producto es CO mientras que para las cargas más altas (5 wt%), la selectividad a  $\text{CH}_4$  es  $\sim 97\%$  en todo el rango de temperaturas. 5% Ru on N-CNF proporcionó una conversión de  $\text{CO}_2$  y selectividad a  $\text{CH}_4$  comparable a un catalizador comercial de 5% Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 5% Ru/CNT, especialmente para las conversiones más altas [6] (Figure 1). Contrariamente a la creencia general de que el material carbonoso es inerte, se ha demostrado que el soporte de N-CNF no es simplemente un inocente espectador en la metanación de  $\text{CO}_2$  debido a su capacidad de almacenar una alta cantidad de  $\text{CO}_{\text{ad}}$  intermedios de reacción. Esta alta capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$  es la que hace que tenga un comportamiento mejor, especialmente a altas temperaturas, que catalizadores soportados en CNF, CNT y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 1.** Comparación de los distintos soportes: (a) conversión de  $\text{CO}_2$ , (b) selectividad a  $\text{CH}_4$ , (c) monolitos utilizados

Finalmente, se ha demostrado la alta eficacia de un catalizador (Ni,Ru) soportado en monolitos recubiertos de alumina para la reducción de  $\text{CO}_2$ . El uso de fase activa de Ni o catalizadores bimetalicos Ni-Ru es una alternativa más barata y eficiente que catalizadores basados sólo en Ru.

## Referencias

- [1] P. Sabatier. *Compt. Rend. Heb. Acad. Sci.* 134 (1902) 689.
- [2] J. H. Kwak, L. Kovarik, J. Szanyi. *ACS Catal.* 3 (2013), 2094.
- [3] J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, *Fuel*, 89 (2010) 1763-1783.
- [4] C. Janke, M.S. Duyar, M. Hoskins, R. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environ*, 152-153 (2014) 184-191.
- [5] L. Roldán, Y. Marco, E. García-Bordejé, *ChemCatChem*, 7 (2015) 1347-1356
- [6] L. Roldán, Y. Marco, E. García-Bordejé, *ChemSusChem*, 10 (2017) 1139-1144

Aknowledgements. The authors are indebted to the funding of European Commission (FREECATS project, grant agreement No. 280658), Financial support from Spanish Ministry MINECO (project ENE2016-79282-C5-1-R), Gobierno de Aragón (Grupo Reconocido DGA T03\_17R), and associated EU Regional Development Funds are gratefully acknowledged.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.085

## CATALIZADORES DE ORO SOPORTADO PARA LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DEL GAS DE AGUA INVERSA (RWGS).

Laura Blandon, Svetlana Ivanova\*, Anna Penkova, Miguel Angel Centeno, José Antonio.

Odrizola

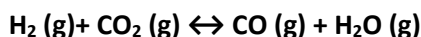
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla Centro Mixto CSIC/Universidad de Sevilla, Departamento de Química Inorgánica, Avda. Américo Vespucio, 49. 41092, Sevilla, España

\*Autor principal: [sivanova@us.es](mailto:sivanova@us.es)

### 1. Introducción

Con la revolución industrial, la concentración media global de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y la temperatura media del planeta están incrementando a causa del cambio climático. En 2013, han sido emitidas 32,19Gt de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, y se espera que para el año 2040 llegue a 45Gt [1]. Este pronóstico hace que se busquen soluciones viables en la investigación de uso y/o almacenamiento del CO<sub>2</sub>. Uno de los enfoques propuestos sería capturar CO<sub>2</sub> y usarlo para producir compuestos químicos de alto valor añadido.

La reacción de desplazamiento del gas de agua inversa (RWGS) es una de las vías posibles para la valorización del CO<sub>2</sub>. La RWGS es un equilibrio favorecido a altas temperaturas debido a su naturaleza endotérmica:



Evaluaciones termodinámicas a presión atmosférica muestran que el equilibrio tiende a la conversión de CO<sub>2</sub> para una relación CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> alta y a altas temperaturas.

Generalmente, los metales como Cu, Pt y Rh son usados como catalizadores para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> [1,2] siendo los dos primeros activos a más baja temperatura y el Rh usado en las reacciones de hidrogenación homogénea. Muy pocos estudios se pueden encontrar usando oro para esta reacción aun siendo uno de los metales bien estudiados para la reacción directa del desplazamiento de gas de agua (WGS) [3,4].

Por este motivo, este trabajo se dedica a estudiar la viabilidad de una serie de catalizadores de oro soportados sobre titanía (TiO<sub>2</sub>) para la reacción de RWGS. Se ha evaluado el papel de varios promotores estructurales y electrónicos (K, Y y Na) sobre la actividad catalítica del catalizador principal Au/TiO<sub>2</sub>.

### 2. Experimental

Para sintetizar los catalizadores se usó TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa P25) como soporte y se dopó con 2% pp.K, Na e Y usando como precursores KOH, NaOH y Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Antes del depósito de oro los soportes dopados fueron calcinados a 500°C durante 4h. El oro se depositó usando HAuCl<sub>4</sub> como precursor por el método de intercambio aniónico directo asistido por amoníaco [5] y los sólidos resultantes se re-calcinaron a la misma temperatura.

La actividad catalítica se midió en un reactor tubular a presión atmosférica con una carga de catalizador de 400 mg y un flujo total de 100 ml de 10% de CO<sub>2</sub>, 40% de H<sub>2</sub> y el resto N<sub>2</sub>.

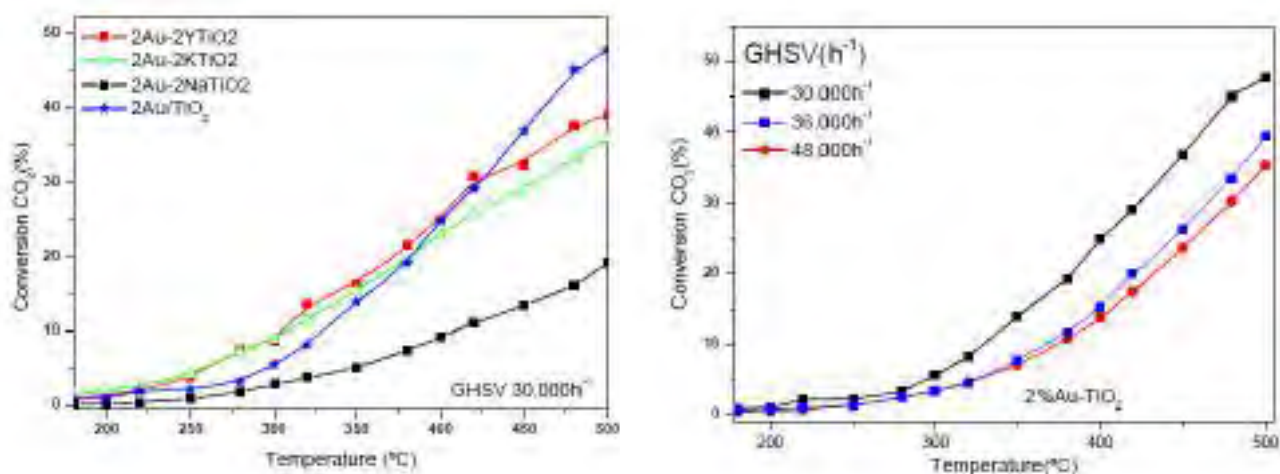
### 3. Resultados y discusión

Los perfiles de DRX de los sólidos estudiados, no muestran cambios estructurales de la fase de la titanía con la adición de los dopantes. Además, las difracciones correspondientes de la fase de oro están ausentes. Esto

último sugiere una alta dispersión de las nanopartículas de oro de tamaño nanométrico, hecho confirmado posteriormente por microscopía TEM.

La adición de dopantes muestra una ligera influencia sobre el tamaño de partícula. La presencia de sodio aumenta el tamaño medio de las partículas de oro, por lo que la fluctuación del tamaño dentro de la serie de catalizadores se encuentra entre 2 y 5 nm.

La carga de oro sobre el soporte no influye significativamente en el comportamiento de los catalizadores. En cambio, la presencia de los dopantes y la variación de la velocidad espacial afectan significativamente la conversión de CO<sub>2</sub> (Figura 1).



**Figura 1.** Actividad en RWGS CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> 1:4 y N<sub>2</sub> como gas inerte.

La presencia de K e Y provoca una disminución del tamaño de partícula, reflejándose en una mayor actividad catalítica a bajas temperaturas ( $\leq 375^\circ\text{C}$ ), mientras que a partir de  $400^\circ\text{C}$  el catalizador no dopado es más activo. Por otra parte, una velocidad espacial más lenta favorece la reacción.

#### 4. Conclusiones

La presencia de dopantes como potasio e itrio en catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> favorece la disminución del tamaño de las partículas de oro, resultando también, en un mejor comportamiento catalítico en la reacción de RWGS a baja temperatura. Sin embargo, a temperaturas más altas el catalizador no dopado resulta mejor. Una velocidad espacial más lenta también favorece la conversión de CO<sub>2</sub>.

#### Referencias

- [1] Daza, Y. A. and J. N. Kuhn, RSC Advances, 2016. 6 49675-49691.
- [2] Ronda-Lloret, M; Rico-Frances, S; Sepulveda-Escribano, A; Ramos Fernandez, E , Appl. Cat. A: General, 2018, 562, 28-36.
- [3] Bobadilla, LF, Santos, JL, Ivanova, S; Odriozola, JA, Urakawa, A, ACS Catalysis, 2018, 8, 7455-7467.
- [4] Kyriakou, V., Vourros, A , Garagounis, I, Carabineiro, SAC, Maldonado Hodar, FJ , Mamellos, GE , Konsolakis, M, Cat. Comm., 2017, 98, 52-56.
- [5] Ivanova, S., C. Petit, and V. Pitchon, Appl. Cat. A: General, 2004. 267, 191-201.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.086

## Influencia en las propiedades electrónicas de promotores basados en óxidos metálicos en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol

J. Cored<sup>1\*</sup>, J. Mazarío<sup>1</sup>, M. E. Domine<sup>1</sup>, P. Concepción<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España

\*[jorcoban@upvnet.upv.es](mailto:jorcoban@upvnet.upv.es)

### 1. Introducción

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), gas de efecto invernadero, es uno de los principales causantes del cambio climático. En los últimos años se han desarrollado diferentes estrategias para poder mitigar su presencia en la atmósfera. Una de ellas es su transformación química para obtener productos de alto valor añadido. En concreto, este trabajo aborda la síntesis de metanol utilizando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> como materia prima, compuesto que posee interesantes aplicaciones en celdas de combustible, como aditivo en gasolinas o como “building block” en la obtención de dimetiléter (DME), olefinas (MTO) o gasolinas (MTG).



Este proceso exotérmico presenta una alta limitación termodinámica debido, entre otras razones, a la gran estabilidad de la molécula de CO<sub>2</sub> ( $\Delta_f H = -393.52 \text{ kJ/mol}$ ). Otra característica a tener en cuenta es su complejidad mecanística, donde la existencia de diferentes caminos de reacción (vía RWGS, formiato o disociación) y la estabilización de los intermedios en la superficie de los catalizadores modulan de forma crítica la selectividad final de la transformación. La mayoría de los catalizadores presentan una formulación análoga al catalizador comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizado industrialmente en la obtención de metanol a partir de gas de síntesis. En la literatura se ha demostrado la importancia de la generación de una interfaz Cu-ZnO<sub>x</sub> que permita estabilizar los intermedios oxigenados que evolucionan hacia el producto final.<sup>1</sup>

Este trabajo se centra en el estudio del efecto promotor de especies metálicas con diferentes propiedades ácido/base y redox (Ga, In, La y Zn) en catalizadores derivados de hidrotalcitas (Mg-Al) que contienen cobre. Estos materiales laminares resultan muy atractivos porque su procedimiento de síntesis es sencillo, poco costoso y permite modificar las propiedades físico-químicas de los mismos ajustando la composición inicial de la mezcla.

### 2. Experimental

Las hidrotalcitas (HT) se prepararon por coprecipitación<sup>2</sup> a partir de los correspondientes nitratos metálicos y se calcinaron a 550 °C durante 6 h en aire. Posteriormente se redujeron a 230 °C durante 3 h en flujo de H<sub>2</sub>. Los materiales se caracterizaron por ICP, adsorción de N<sub>2</sub>, XRD, TPR y TEM. Los estudios catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo acoplado a un espectrómetro de masas (Prisma Plus<sup>TM</sup>) trabajando en flujo de 20 mL·min<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1:3 mol), W/F = 4.5 mg·min·mL<sup>-1</sup>, y analizando los productos de reacción a temperatura programada 2 °C·min<sup>-1</sup> desde 25 a 350 °C. Los estudios de Infrarrojo *in situ* se realizaron en un IR Bruker Vertex 70 (detector DTGS) utilizando CO<sub>2</sub> como molécula sonda a temperatura variable (25-230 °C).

### 3. Resultados y discusión

Los catalizadores derivados de HT presentan propiedades físico-químicas similares: En todos los sistemas el contenido de cobre es del 10 wt % y el de promotor, 1.5 wt %. El tamaño promedio obtenido por TEM para las NPs de cobre fue de 2 nm.

Los resultados catalíticos a temperatura programada se muestran en la Figura 1. Por un lado, se aprecia que los sistemas CuZn y CuIn comienzan a generar metanol a menor temperatura (onset a 203 y 207 °C, respectivamente, Fig. 1a). Por otra parte, en la Figura 1b se percibe un retardo significativo de la producción de CO en el catalizador de CuGa (onset a 201 °C), si bien en este la producción de metanol aparece a mayor temperatura (223 °C).

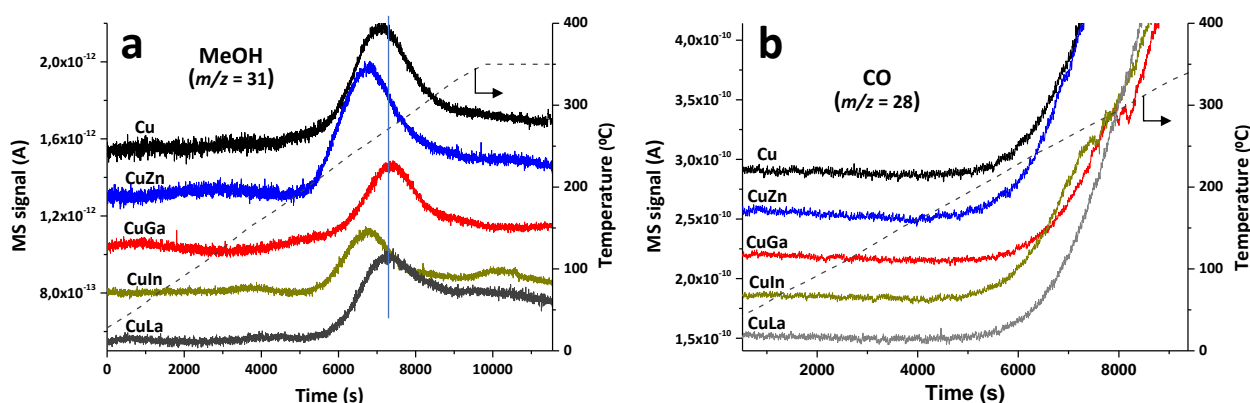


Figura 1. Espectros de Masas de los dos productos mayoritarios durante la hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

En vista de estos resultados se llevaron a cabo estudios de IR sobre los sistemas más prometedores (CuGa y CuIn) con el fin de determinar los intermedios de reacción.<sup>3</sup> En la Figura 2 se muestran a modo de ejemplo los espectros de IR de adsorción de CO<sub>2</sub> y posterior hidrogenación en flujo de H<sub>2</sub> realizados sobre la muestra CuGa. En el espectro inicial a 25 °C se observan especies tipo carbonato bidentado (1670 y 1222 cm<sup>-1</sup>) que son fácilmente hidrogenables y desaparecen conforme aumenta la temperatura. De forma paralela a la desaparición de los carbonatos bidentados, se detecta la formación superficial de carboxilatos (1515 y 1418 cm<sup>-1</sup>) a 150 °C, que evolucionan hacia el intermedio formiato (1600 y 1385 cm<sup>-1</sup>) a altas temperaturas.

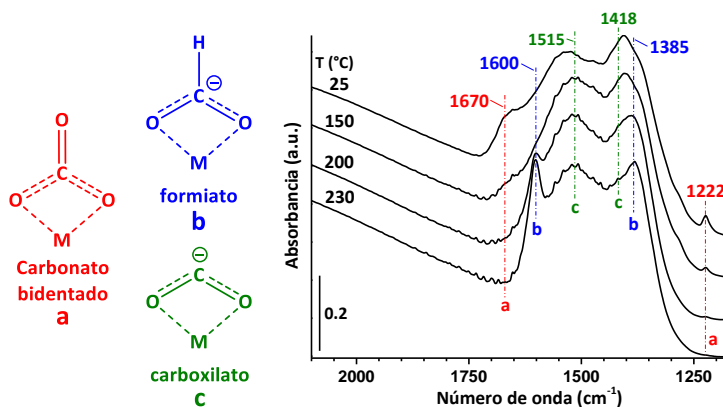


Figura 2. Evolución de los espectros de IR durante la hidrogenación en flujo en el sistema CuGa.

#### 4. Conclusiones

La utilización de un promotor de cobre adecuado que induzca cambios en las propiedades electrónicas del catalizador permite modular la estabilización de los intermedios carbónicos en la síntesis de metanol, que se comportan de diferente forma durante la etapa de hidrogenación. Los estudios *operando* nos ayudan a direccionar el diseño de sistemas catalíticos, así como a optimizar la actividad y selectividad de los mismos.

#### Referencias

1. S. Kattel, P. Liu, J.G. Chen, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 9739-9754.
2. M.J. Climent, A. Corma, P. De Frutos, S. Iborra, M. Noy, A. Veltý, P. Concepción, J. Catal. 269 (2010) 140-149.
3. A.M. Turek, I.E. Wachs, E. De Canio, J. Phys. Chem. 96 (1992) 5000.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.087

## HYDROGENATION OF CO<sub>2</sub> TO METHANOL IN A CO-CURRENT AND COUNTER CURRENT PACKED BED MEMBRANE REACTOR: SIMULATION OF EXPERIMENTAL AND THEORETICAL PERMEANCES

William A. Mejia<sup>1</sup>, Javier Herguido<sup>1</sup>, Miguel Menéndez<sup>1</sup> \*

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química y TMA. I3A-Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

\*[qtmiguel@unizar.es](mailto:qtmiguel@unizar.es)

### 1. Introduction

Methanol is currently considered as a platform for producing synthetic hydrocarbons, solvents, and fuels. Due to environmental concerns, the hydrogenation of carbon dioxide is being considered as a promising method for methanol production. In order to enhance yields, membrane reactors have received significant attention due to the possibility of improve the CO<sub>2</sub> conversion and selectivity to methanol. This work is part of the efforts to simulate and improve the behaviour of such reactors.

### 2. Experimental

A one dimensional model for a Packed Bed Membrane Reactor (PBMR) was developed following the next hypothesis: steady state, isothermal operation and plug flow. The membrane was considered to be inert. A pseudo homogeneous model was assumed for the packed bed (retentate side). Two configurations were analysed, depending on the sweep gas flow through the permeate side: co-current and counter-current. In order to validate the model, experimental data and kinetics were collected from Gallucci et al.<sup>(1)</sup> The set of ordinary differential equations was solved using a Runge-Kutta-Fehlberg numerical method implemented in Python. For the counter-current mode, the shooting method was used. A good agreement between the simulation results and literature data was found. Once validated, numerical experiments were performed with the two sets of permeances given in Table 1, and the kinetics from Bussche et al.<sup>(2)</sup> First, a Packed Bed Reactor (PBR) model was tested by setting the permeances equal to zero. Second, the PBMR model in co- and counter-current configurations were simulated. The experimental permeances were collected from a Linde Type A zeolite membrane tested in our group. The geometrical characteristics of the PBMR and the theoretical permeances (hydrophilic membrane) were collected from Barbieri et al.<sup>(3)</sup>

Table 1. Permeances used for the numerical simulations

Species	Permeance (mol/m <sup>2</sup> s bar)	Source
Methanol	$6.35 \times 10^{-4}$	Experiments
	$1.05 \times 10^{-2}$	Barbieri et al. <sup>(3)</sup>
Water	$5.30 \times 10^{-3}$	Experiments
	$2.87 \times 10^{-2}$	Barbieri et al. <sup>(3)</sup>

### 3. Results and discussion

As expected, the extraction of water and methanol through the membrane increased the CO<sub>2</sub> conversion and yield to methanol with respect to PBR. Nevertheless, the predicted increments were higher with the theoretical permeances than with the experimental ones (Fig.1).

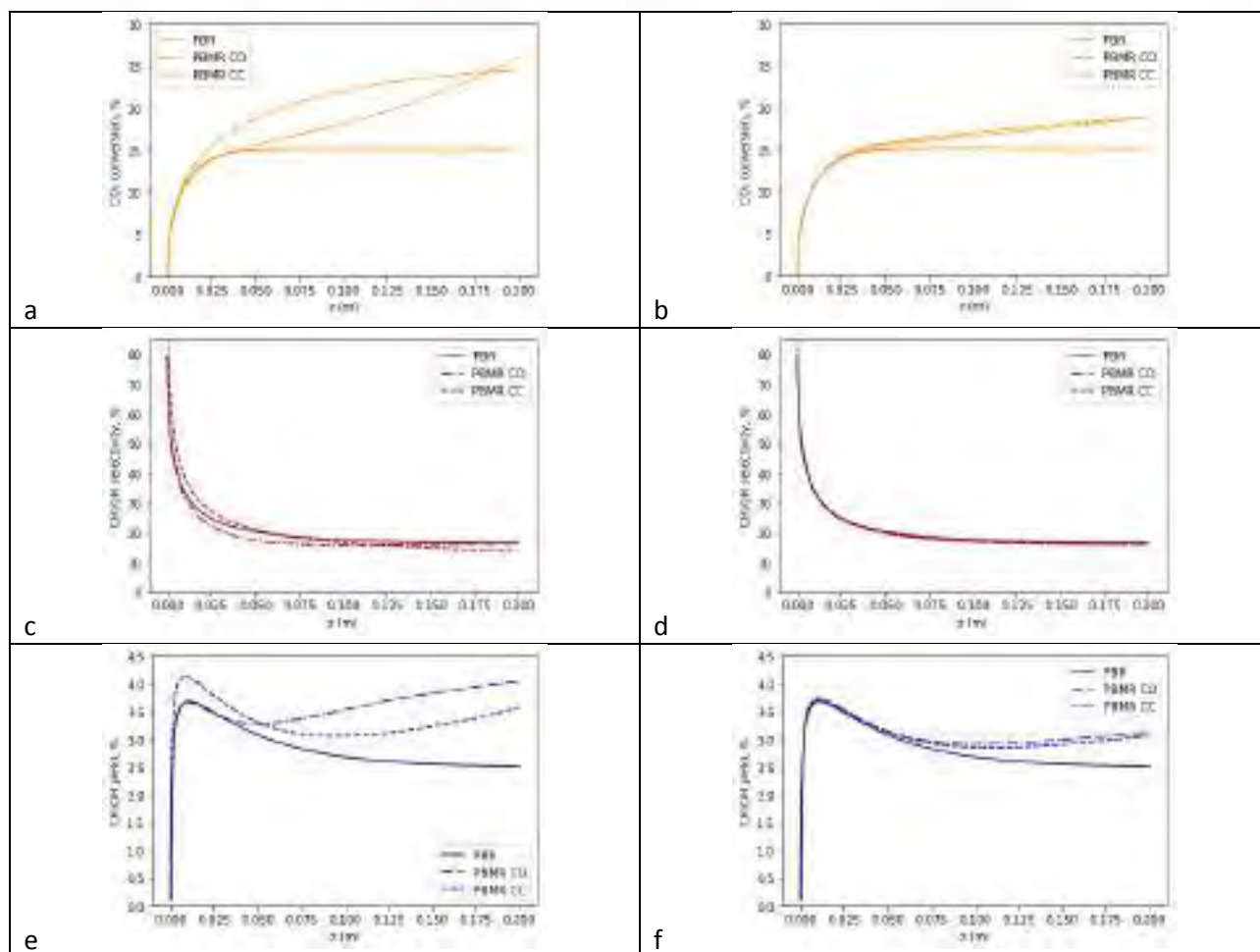


Fig. 1. Results of the numerical simulation of the PBR and PBMR model in co-current (CO) and counter current mode (CC), with the kinetics of Bussche et al.<sup>(2)</sup> Feed flow rate=800mL<sub>STP</sub>/min, sweep gas flow rate=600mL<sub>STP</sub>/min. P=10 bar at both sides permeate and retentate. T=230°C. H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> feed molar ratio=3. Graphics b,d,f were obtained with the experimental permealances of LTA zeolite; a,c,e were obtained with the permealances of hydrophilic membrane of reference<sup>(3)</sup>.

That could be possible because the permealances from Barbieri et al.<sup>(3)</sup> are one or two orders of magnitude larger than the experimental ones (Fig.1). Moreover, the performance of the PBMR in co- and counter-current mode is notoriously different with the theoretical permealances, whereas with the experimental permealances the behaviour is similar.

#### 4. Conclusions

In order to understand the behaviour of the PBMR reactors, it is recommendable to use the experimental permealances that allow realistic estimations of the performance of the PBMR in co- and counter-current modes of operation. Although theoretical permealances could be used as a reference, their use should be avoided as it could imply an overestimation of the real behaviour of the PBMR.

#### References

1. Gallucci F, Paturzo L, Basile A. An experimental study of CO<sub>2</sub> hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2004;43(8):1029-36.
2. Bussche KV, Froment G. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Journal of Catalysis*. 1996;161(1):1-10.
3. Barbieri G, Marigliano G, Golemme G, Drioli E. Simulation of CO<sub>2</sub> hydrogenation with CH<sub>3</sub>OH removal in a zeolite membrane reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2002;85(1):53-9.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.088

## Síntesis de polirol policarbonatos a partir de CO<sub>2</sub> en presencia de catalizadores ZnCo-DMC. Efecto del agente complejante y precursor de zinc.

G. Penche-Hernando, M. P. González-Marcos, J. R. González-Velasco \*

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940-Leioa, Bizkaia, España

\* [juanra.gonzalezvelasco@ehu.eus](mailto:juanra.gonzalezvelasco@ehu.eus)

### 1. Introducción

Por sus características y las propiedades del polímero resultante, el complejo dimetálico de cianuro de zinc y cobalto (ZnCo-DMC) se erige como el catalizador más adecuado para la síntesis de polirol policarbonatos a partir de CO<sub>2</sub> y óxido de propileno (PO)<sup>1</sup>. Estos polirols biodegradables basados en CO<sub>2</sub> constituyen una alternativa potencialmente válida a los polirols convencionales, procedentes de combustibles fósiles, en la síntesis de poliuretanos<sup>2</sup>. El catalizador ZnCo-DMC se obtiene a través de una reacción de precipitación entre una sal soluble de Zn<sup>2+</sup> y una sal soluble del ion hexacianocobaltato(III). Para que el complejo presente una actividad catalítica apreciable es necesario emplear un agente complejante orgánico (AC) durante la síntesis. Análogamente, el empleo de un exceso de la sal de Zn<sup>2+</sup> también tiene un efecto beneficioso sobre el rendimiento catalítico del complejo<sup>3</sup>. No obstante, el catalizador ZnCo-DMC ha demostrado ser muy sensible tanto a la naturaleza de los materiales de partida como a las condiciones del proceso de preparación<sup>3-4</sup>. En este contexto, este trabajo se ha enfocado en el estudio del efecto de la naturaleza y relación de exceso del precursor de Zn<sup>2+</sup> así como el tipo de agente complejante empleado sobre las propiedades físico-químicas de los catalizadores ZnCo-DMC, llegando a relacionar estas con las propiedades catalíticas de los mismos.

### 2. Experimental

En aras de cumplir los objetivos propuestos se han sintetizado siete catalizadores distintos variando la naturaleza del precursor de Zn<sup>2+</sup>, su relación de exceso y el AC empleado. La Tabla 1 muestra las características de estos catalizadores. El catalizador 7 se ha sintetizado empleando polietilenglicol (PEG) capaz de actuar como surfactante durante la síntesis dando lugar a partículas de tamaños nanométricos<sup>3</sup>.

Tabla 1. Características de los complejos ZnCo-DMC estudiados

Catalizador	Precursor Zn <sup>2+</sup>	Agente Complejante (AC)	Exceso precursor Zn <sup>2+</sup> , %
1	ZnCl <sub>2</sub>	-	85
2	ZnCl <sub>2</sub>	Tertbutanol	0
3	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,2-Propanodiol	85
4	ZnCl <sub>2</sub>	1,2-Propanodiol	85
5	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Tertbutanol	85
6	ZnCl <sub>2</sub>	Tertbutanol	85
7	ZnCl <sub>2</sub>	Tertbutanol/PEG-400	85

Las propiedades físico-químicas de todos los catalizadores se han evaluado mediante diversas técnicas: análisis elemental, DRX, FRX, FTIR, SEM, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>-TPD.

La actividad catalítica se ha evaluado en un reactor Autoclave Engineers de 300 mL de capacidad, fabricado con una aleación Hastelloy C-276. Las reacciones de copolimerización entre el CO<sub>2</sub> y PO se han llevado a cabo en régimen discontinuo durante 16 h a 90 °C de temperatura y 15 bares de presión en presencia de ácido sebácico (SA) como agente de transferencia de cadena y con una concentración de catalizador de 500 ppm. Los policarbonatos sintetizados se han caracterizado mediante FTIR y <sup>1</sup>H-NMR.

### 3. Resultados y discusión



Los resultados obtenidos han mostrado cómo la naturaleza del precursor de  $Zn^{2+}$ , su relación en exceso y la naturaleza del AC empleados en la síntesis del catalizador ZnCo-DMC tienen una fuerte influencia sobre las propiedades físico químicas de los complejos. El precursor de  $Zn^{2+}$  modifica las propiedades texturales, morfológicas, estructura cristalina y acidez de los catalizadores ZnCo-DMC. El empleo de haluro vs. Acetato de  $Zn^{2+}$  se traduce en un incremento de la acidez de los catalizadores. La naturaleza del AC empleado en la síntesis provoca cambios sobre la estructura de los catalizadores. Existe un importante efecto sinérgico entre el precursor de  $Zn^{2+}$  y el AC, que genera cambios en las propiedades más notables de los que cada uno ocasiona por separado. El empleo de PEG-400 en el catalizador 7 ha permitido obtener un complejo ZnCo-DMC altamente amorfo, de elevada acidez y de tamaño de partícula nanométrico, que ha resultado ser el más activo en la reacción de copolimerización de  $CO_2$  y PO.

Los resultados de actividad correspondientes a la copolimerización se muestran en la Tabla 2. Los complejos 6 y 7, de mayor actividad catalítica presentan un bajo-moderado grado de cristalinidad, una escasa simetría cristalina y una elevada acidez.

**Tabla 2.** Resultados obtenidos en la evaluación de las propiedades catalíticas de los complejos

Cat.	Producción, g	Actividad, g pol. g cat. <sup>-1</sup>	$F_{Cu}^a$ , % (mol/mol)	$W_{PC}^b$ , % (m/m)	$Mn^c$ , g/mol	$Mn^d$ , g/mol
1	32,9	96,3	58,0	0,4	287,3	327,3
2	32,0	87,3	57,7	0,3	279,4	334,5
3	39,5	163,1	56,4	6,4	345,8	381,5
4	36,4	131,8	70,2	1,6	318,4	375,6
5	31,3	81,2	72,4	2,2	274,1	357,1
6	163,2	1399,3	14,0	6,0	1427,2	1344,1
7	181,3	1580,3	10,3	4,6	1585,5	1593,9

a:  $F_{Cu}$ =Porcentaje molar de unidades carbonato incorporadas a la estructura. Medido a partir de  $^1H$ -NMR.

b:  $W_{PC}$ = Porcentaje másico de subproducto de carbonato de propileno formado. Medido a partir de  $^1H$ -NMR.

c: Peso molecular medio. Medido experimentalmente

d: Peso molecular medio. Medido a partir de  $^1H$ -NMR.

Los resultados también han revelado una diferencia significativa en la incorporación de  $CO_2$  en la estructura ( $F_{Cu}$ ) de los diferentes policarbonatos en función de catalizador empleado, lo cual pone de manifiesto la existencia de diferencias significativas entre los mecanismos referentes a la incorporación del  $CO_2$  y del PO en la estructura del policarbonato sintetizado.

#### 4. Conclusiones

La estructura cristalina y la acidez rigen la actividad de los catalizadores ZnCo-DMC. Una disminución en el grado de cristalinidad produce catalizadores de menor superficie específica pero mayor grado de acidez y actividad catalítica, lo que parece indicar que el tránsito desde la estructura cúbica altamente cristalina de los complejos ZnCo-DMC puros hacia formas más amorfas provoca una mejora en la accesibilidad, y probablemente en la densidad, de los centros metálicos activos. El empleo de compuestos orgánicos como los AC y el exceso de una sal de  $Zn^{2+}$  durante la síntesis de los catalizadores Zn-Co-DMC provee a los cationes  $Zn^{2+}$ , libres en la superficie del complejo, de ligandos con los que coordinarse, dando lugar a enlaces Zn-L que modifican la estructura cristalina y la densidad electrónica de los centros ácidos, lo que explica la diferente relación existente en los ratios de incorporación de  $CO_2$  y PO en los diversos catalizadores.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2015-67597-C2-1-R-MINECO/FEDER,UE) y la ayuda predoctoral (PRE\_2018\_1\_0450). Asimismo, al Gobierno Vasco (IT657-13).

#### Referencias

1. S. Liue, X. Wang, Curr. Opin. Green Sustain. Chem., 3(2017) 61-66.
2. N. Von der Assen, A. Bardow, Green Chem., 16(2014) 3272-3280.
3. X-H. Zhang, Z-J. Hua, S. Chen, F. Liu, X-K. Sun, G-R. Qi, Appl. Catal., A, 240(2003), 263-271.
4. I. K. Lee, J. Y. Ha, C. Cao, D-W. Park, C-S. Ha, I. Kim, Catal. Today, 148(2009), 91-98.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.089

**Aspectos cinéticos comparativos de Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la metanación de CO<sub>2</sub>**  
**Adrián Quindimil<sup>1</sup>, Unai De-La-Torre<sup>1</sup>, Arantxa Davó-Quiñonero<sup>2</sup>, Esther Bailón-García<sup>2</sup>, Dolores Lozano-Castelló<sup>2</sup>, José A. González-Marcos<sup>1</sup>, Agustín Bueno-López<sup>2</sup>, Juan R. González-Velasco<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Leioa, España

<sup>2</sup> Dpto. de Química Inorgánica, Universidad de Alicante (UA), Alicante, España

\*Autor principal: [adrian.quindimil@ehu.es](mailto:adrian.quindimil@ehu.es)

### 1. Introducción

La descarbonización del sistema energético es uno de los principales retos ambientales de la sociedad actual y la sustitución de las energías fósiles por energías renovables es la mejor alternativa para superarlo. Sin embargo, a día de hoy, las energías renovables no están lo suficientemente desarrolladas como para cubrir toda la demanda energética y, por tanto, es necesario la incorporación de tecnologías de transición al actual modelo energético. Entre otras, la metanación de CO<sub>2</sub> se presenta como una alternativa viable. El CO<sub>2</sub> proveniente de gases de combustión se puede combinar con H<sub>2</sub> generado a partir de energía renovable y ser convertido catalíticamente a CH<sub>4</sub> o gas natural sintético (GNS) a través de la reacción:  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . De esa forma, no sólo se reducen las emisiones de CO<sub>2</sub>, sino que también se almacena energía renovable en forma de GNS de acuerdo al concepto "Power-to-Gas". La hidrogenación de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> presenta ciertas limitaciones cinéticas (ganancia de 8 electrones) y, por tanto, se requiere la presencia de un catalizador para llevarla a cabo. Este catalizador debe ser capaz de activar el CO<sub>2</sub> para su posterior reducción y simultáneamente disociar el hidrógeno. Generalmente, se utilizan catalizadores de Ni o Ru soportado con ambas funcionalidades. Los catalizadores de níquel han sido extensamente investigados debido a que presentan buena actividad a alta temperatura y bajo coste, mientras que los de Ru por su elevada actividad y selectividad a baja temperatura. Por otro lado, los catalizadores de Ni requieren altas cargas metálicas y se desactivan fácilmente por sinterización o deposición de coque, en mayor extensión que los de Ru, que a su vez son mucho más caros<sup>1</sup>.

El principal objetivo de este trabajo es comparar la cinética de reacción sobre catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al mismo tiempo, se pretende definir el rango de condiciones de operación óptimo para ambas formulaciones.

### 2. Experimental

Los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prepararon mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Los contenidos de Ni y Ru óptimos se determinaron en un estudio previo<sup>2</sup>, resultando ser del 12 y 4%, respectivamente. En primer lugar, se impregnaron gota a gota las disoluciones de precursor de Ni (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) o de Ru (Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en ácido nítrico) sobre alúmina (V<sub>p</sub> = 0,6 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). En ambos casos, se utilizó un volumen de disolución 1,2 veces superior al volumen de poro. Después, las muestras se secaron durante 6 h a 60 °C y otras 6 h a 120 °C. Finalmente, los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se calcinaron en atmósfera oxidante durante 4 h a 500 y 400 °C, respectivamente.

Los datos cinéticos se obtuvieron utilizando 0,25 g de catalizador en un reactor de lecho fijo equipado con controladores de flujo y temperatura. Previamente los catalizadores de Ni y Ru se redujeron a 500 y 300 °C durante 1h con 20% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. La distribución de productos se siguió a tres temperaturas de reacción (300, 350 y 400 °C) mediante un cromatógrafo de gases equipado con 2 tamices moleculares (separan H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO) y 3 columnas "HayeSep" (separan CO<sub>2</sub> e hidrocarburos). Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo a velocidades espaciales de 10.000-40.000 h<sup>-1</sup>, presión de 1 bar, temperaturas entre 250 y 335 °C y con una relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 4. Las energías de activación aparentes se calcularon a partir de la expresión de Arrhenius.

### 3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se comparan las producciones de CH<sub>4</sub>/CO de los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300, 350 y 400 °C. Se observa que en ambos casos la producción de CH<sub>4</sub> aumenta con la temperatura y que, independientemente de la misma, el catalizador soportado de Ru produce más metano que el de Ni (35% vs. 15% a 300 °C, 80% vs. 50% a 350 °C y 85% vs. 77% a 400 °C). La mayor diferencia se observa a la temperatura de 300 °C, siendo la productividad del catalizador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,3 veces superior a la del Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, cabe destacar que la producción de CO derivada de la reacción WGS inversa (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ⇌ CO + H<sub>2</sub>O) es inferior al 1% para el catalizador de Ni en el rango de temperaturas estudiado (0,9% a 350 °C) y prácticamente nula para el catalizador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Las Figuras 2a y 2b muestran la conversión de CO<sub>2</sub> en función del tiempo espacial y la temperatura para los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. En todos los casos, la conversión de CO<sub>2</sub> aumenta al aumentar el tiempo espacial (W/F<sub>A0</sub>) y con tendencia hacia saturación, es decir, la velocidad de reacción (pendiente de la curva) disminuye a lo largo del lecho catalítico hasta casi ser constante para W/F<sub>A0</sub> superiores a 5. Las energías de activación aparente (E<sub>a</sub>) obtenidas a partir de los valores de velocidad de reacción inicial (-r<sub>A0</sub>) y aplicando la ecuación de Arrhenius resultaron ser de 129 kJ mol<sup>-1</sup> (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y 84 kJ mol<sup>-1</sup> (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), indicando que la metanación de CO<sub>2</sub> ocurre probablemente a través de mecanismos de reacción diferentes. De hecho, Miguel et al.<sup>3</sup> han propuesto que la metanación de CO<sub>2</sub> sobre un catalizador Ni-CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurre a través de la ruta "formilo" en la que la etapa limitante es la hidrogenación de un carbonilo; mientras que Dreyer et al.<sup>4</sup> dedujeron que sobre Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la reacción ocurre a través de la ruta "carbonilo", siendo la etapa limitante la disociación de CO.

### 4. Conclusiones

A bajas temperaturas (T < 300 °C) el catalizador de Ru produce bastante más metano que el de Ni, mientras que a altas (T > 400 °C) las productividades de ambos se igualan. El catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es más selectivo hacia CO en todo el rango de temperaturas, observándose producciones de CO despreciables para el catalizador de metal noble. En ambos casos, no se requiere trabajar a W/F<sub>A0</sub> superiores a 5 g h mol<sup>-1</sup>, ya que no se observa un incremento de la conversión significativo. El catalizador de Ru presenta una E<sub>a</sub> aparente 45 kJ mol<sup>-1</sup> inferior a la del Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que sugiere una mayor efectividad del metal noble en la disociación de H<sub>2</sub>, considerada ésta como una etapa clave en el mecanismo de reacción.

### Agradecimientos

Al MINECO por el apoyo financiero (CTQ2015/67597). Al Gobierno Vasco (IT657-13) y a la UPV/EHU (beca PIF-15/351).

### Referencias

1. S. Abate, C. Mebrahtu E. Giglio et al., Ind. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 4451-4460.
2. A. Quindimil, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, Juan R. González-Velasco, 13th EuropaCat, sesión P2, Florencia, agosto 2017.
3. C. V. Miguel, A. Mendes, L. M. Madeira, J. CO<sub>2</sub> Util. 25 (2018) 128-136.
4. J. A. H. Dreyer, P. Li, L. Zhang, G. K. Beh, R. Zhang, P. H.-L. Sit, W. Y. Teoh, Appl. Catal. B Environ. 219 (2017) 715-726.

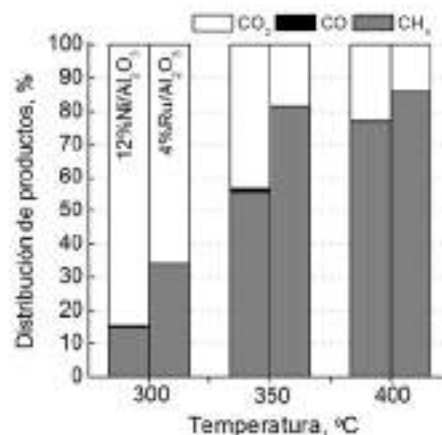


Figura 1. Distribución de productos.

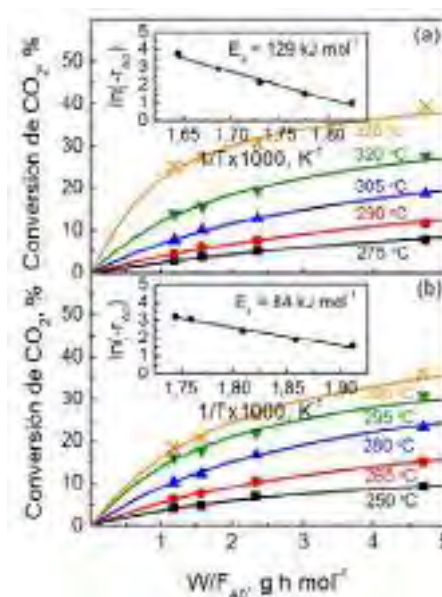


Figura 2. Curvas X<sub>A</sub> vs. W/F<sub>A0</sub> y energías de activación de (a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (b) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.090

## Catalizador de Ir ultradisperso en zeolita Beta mesoporosa de alta eficiencia para la mejora de combustibles diésel mediante apertura selectiva de anillos nafténicos

Natalia Suárez<sup>1</sup>, María A. Arribas<sup>2,\*</sup>, Andrés Moreno<sup>1</sup>, Agustín Martínez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 N° 52-21, Medellín, Colombia

<sup>2</sup> Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España

\*Autor principal: [marrriba@itq.upv.es](mailto:marrriba@itq.upv.es)

### 1. Introducción

Con el fin de mitigar los efectos negativos para el medio ambiente y la salud humana que genera la combustión del diésel, las refinerías se han visto obligadas a disminuir el contenido en aromáticos y aumentar el número de cetano (NC) de las fracciones que lo constituyen. Diferentes autores han propuesto la hidrogenación de las corrientes altamente aromáticas (como el Light Cycle Oil, LCO) seguida de la apertura selectiva de los anillos nafténicos resultantes (SRO: selective ring opening) como alternativa adecuada para incrementar significativamente su NC<sup>1</sup>. Los catalizadores formados por un metal noble de alta actividad de hidrogenólisis (Pt o Ir) altamente disperso en una zeolita de baja acidez tipo Faujasita (NaX/NaY) o Beta (Na,Cs-Beta), son los que han presentado, hasta el momento, el mayor rendimiento a productos SRO (~60% en peso) utilizando decalina como molécula modelo<sup>2</sup>. Sin embargo, la naturaleza puramente microporosa de estas zeolitas podría imponer restricciones difusionales en la conversión de naftenos voluminosos como los presentes en el LCO hidrotratado. Por ello, en este trabajo planteamos la utilización de una zeolita Beta mesoporosa obtenida por desilicación en medio básico<sup>3</sup> como soporte del catalizador bifuncional Ir-zeolita en la SRO de decalina. Se prepararon tres catalizadores Ir-Beta para estudiar la influencia de las propiedades texturales, ácidas y el método de incorporación de la función metálica en esta reacción.

### 2. Experimental

A partir de una zeolita Beta comercial (CP814C, Si/Al=18, Zeolyst International, NH<sub>4</sub>-B-com) se sintetizó una Beta mesoporosa (B-meso) mediante desilicación controlada con una disolución acuosa 0.37M de NaOH en presencia de CTABr<sup>3</sup>. La acidez de ambas zeolitas se redujo mediante intercambio iónico con una disolución acuosa 1M de NaNO<sub>3</sub> (80°C, 4h) seguido de un segundo intercambio con una disolución acuosa 0.1M de CsCl (80°C, 4h). A partir de estos soportes (CsB-com y CsB-meso) se prepararon dos catalizadores al 3% en peso de iridio mediante intercambio iónico (80°C, 4h) con una disolución acuosa de [Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> (Ir<sup>-</sup>CsB-com, Ir<sup>-</sup>CsB-meso) y un tercer catalizador por impregnación a volumen de poro a partir de CsB-com con el mismo precursor y contenido metálico (Ir/CsB-com<sub>imp</sub>). Todos los catalizadores se calcinaron 2h a 300°C (0.2°C/min en flujo de aire (1L/(min·g<sub>cat</sub>))). Los materiales se caracterizaron por ICP, DRX, fisisorción de N<sub>2</sub>, TEM, STEM, FTIR-piridina y quimisorción de H<sub>2</sub>. La conversión de decalina se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a T=220-310°C, P=35 bar, WHSV=0.44 h<sup>-1</sup> y relación molar H<sub>2</sub>/decalina de 100. Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron combinando análisis por GC y GCxGC-MS.

### 3. Resultados y discusión

Las principales características físico-químicas de las zeolitas y los catalizadores IrCs-Beta se muestran en la Tabla 1. El tratamiento de desilicación controlada con NaOH permitió la obtención de una zeolita beta jerarquizada (con micro y mesoporosidad, Figura 1a) de elevada área de mesoporos (A<sub>meso</sub>=370 m<sup>2</sup>/g). El intercambio de protones de la zeolita por iones Na<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup> permitió la obtención de zeolitas con baja densidad

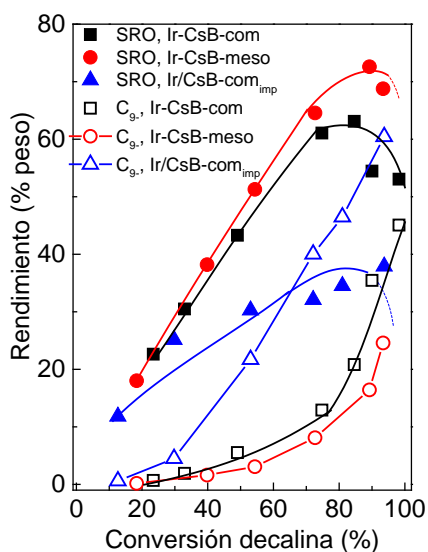
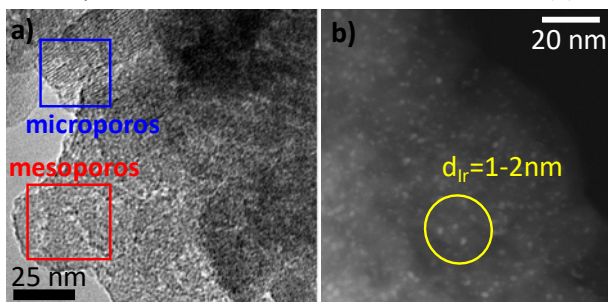
de centros ácidos Brønsted (Tabla 1). No obstante, después de la incorporación del metal por intercambio iónico se observó un aumento de la acidez Brønsted del catalizador ( $B_{250}$  = 67 y 114  $\mu\text{mol/g}$  para Ir-CsB-com e Ir-CsB-meso, respectivamente), mientras que ésta se mantuvo en valores bajos para el catalizador Ir/CsB-com<sub>imp</sub> obtenido por impregnación ( $B_{250}$  = 3  $\mu\text{mol/g}$ ). Todos los catalizadores presentaron una elevada dispersión metálica, con tamaños de partícula de Ir de 1-2 nm (Tabla 1, Figura 1b).

**Tabla 1.** Propiedades físicoquímicas de las zeolitas y los correspondientes catalizadores de Ir.

Muestra	BET $\text{m}^2/\text{g}$	$A_{\text{meso}}^a$ $\text{m}^2/\text{g}$	$B_{250}^b$ $\mu\text{mol/g}$	$d_{\text{Ir}}$ nm
CsB-com	627	164	2	-
CsB-meso	725	370	1	-
Ir-CsB-com	590	157	67	1.2
Ir/CsB-com <sub>imp</sub>	599	163	3	1.6
Ir-CsB-meso	666	351	114	1.5

<sup>a</sup> Área de mesoporos. <sup>b</sup> Acidez Brønsted medida por FTIR-piridina tras desorción a 250°C.

**Figura 1.** Imagen TEM de la zeolita B-meso (a). Imagen STEM de campo oscuro del catalizador Ir-CsB-meso reducido (b).



**Figura 2.** Rendimiento a SRO y  $C_9$  en función de la conversión de decalina.

La conversión de decalina aumentó con la densidad de centros ácidos Brønsted del catalizador, tal y como se ha reportado anteriormente en catalizadores bifuncionales metal-zeolita<sup>1</sup>. El rendimiento a productos de apertura selectiva (SRO:  $C_{10}$ -alquilcicloalcanos+ $C_{10}$ -alcanos) pasó por un máximo a conversiones de decalina de  $\approx 85$ -90% y después disminuyó debido a su posterior craqueo en hidrocarburos ligeros ( $C_9$ , Figura 2). Los catalizadores preparados por intercambio iónico mostraron un mayor rendimiento a SRO que el de impregnación (de menor acidez), indicando que es necesaria una cierta acidez Brønsted para promover la isomerización de decalina como etapa precedente a la apertura de los anillos nafténicos. Por otro lado, la elevada dispersión de Ir favoreció la formación de SRO predominantemente mediante un mecanismo de hidrogenólisis sobre el metal. El valor máximo de rendimiento a SRO (73%) se obtuvo para el catalizador basado en Beta mesoporosa (Ir-CsB-meso), lo que se explica por una difusión más rápida de los productos SRO en los mesoporos que minimiza su craqueo a  $C_9$ . Este rendimiento a SRO es superior a los reportados en estudios previos.

#### 4. Conclusiones

La combinación de una acidez moderada, una elevada dispersión de Ir, y la presencia de mesoporos permitió obtener un catalizador que presenta el mayor rendimiento a productos SRO de decalina (73%) reportado hasta el momento en la literatura. Este catalizador mesoporoso representa, además, una opción interesante para la apertura de naftenos voluminosos presentes en fracciones reales como LCO hidrotratado.

Los autores agradecen la financiación al MINECO de España (SEV-2016-0683), a Colciencias-Ecopetrol de Colombia (1115-559-36523) y a la Universidad de Antioquia (UdeA).

#### Referencias

1. A. Martínez, M.A. Arribas, S.B.C. Perguer, Catal. Sci. and Technol. 6 (2016) 2528-2542.
2. D. Santi, T. Holl, V. Calemma, J. Weitkamp, Appl. Catal. A Gen. 455 (2013) 46-57.
3. J. Garcia-Martinez, C. Xiao, K.A. Cychosz, K. Li, W. Wan, Z. Zou, ChemCatChem 6 (2014) 3110-3115.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.091

## Carbones hidrotermales sulfonados como catalizadores en reacciones de esterificación de ácidos grasos.

Lena Gil<sup>1</sup>, Enrique Garcia-Bordejé<sup>2</sup>, José M<sup>a</sup> Fraile<sup>3</sup>, Elisabet Pires<sup>1,3 \*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, E-50009.

<sup>2</sup> Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, E-50018 Zaragoza, Spain

<sup>3</sup>Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH) Facultad de Ciencias, C.S.I.C. - Universidad de Zaragoza, E-50009.

Autora principal: [epires@unizar.es](mailto:epires@unizar.es)

### 1. Introducción

El uso de materias primas renovables y de la catálisis para mejorar procesos químicos son dos de los pilares de la Química Sostenible. Un ejemplo de ello es el empleo de catalizadores heterogéneos en la reacción de esterificación de ácidos grasos, proceso de alto interés industrial que emplea, normalmente la catálisis homogénea ácida (HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La sustitución de los catalizadores homogéneos, por heterogéneos, menos corrosivos y recuperables, permitirían hacer estos procesos más sostenibles. Este campo ha sido ampliamente estudiado y catalizadores como resinas sulfónicas[1–3], montmorillonita K10[4], zeolitas[5], etc. han sido descritos como catalizadores eficaces en reacciones de esterificación de ácidos grasos. El desarrollo de catalizadores heterogéneos ácidos, procedentes a su vez de fuentes renovables, redundaría en una mayor sostenibilidad del todo el proceso. Así, surge con fuerza el desarrollo de carbones sulfonados y su empleo en reacciones de esterificación. Carbones con distintas procedencia y características texturales han sido descritos en la reacción de esterificación de ácidos grasos.[6] En estos trabajos se pone en evidencia la importancia de la limitación difusional de reactivos en los distintos carbones con baja superficie específica y como esta limitación puede superarse mediante el uso de carbones con capacidad de hinchamiento en el medio de reacción o carbones con estructura bidimensionales procedente por ejemplo de óxido de grafeno o carbones activados.

El presente trabajo, plantea la preparación de carbones hidrotermales sulfonados a partir de celulosa, y el estudio de su actividad en la reacción de esterificación de ácido palmítico con metanol. Se abordará la influencia de distintos parámetros en la obtención del carbón como la presencia o no de ácido y su concentración, la temperatura de tratamiento hidrotermal y el tiempo, tanto en la estructura del sólido, y el estudio de su actividad y recuperabilidad en la esterificación de ácido palmítico con metanol.

### 2. Experimental

La preparación y caracterización de los carbones hidrotermales a partir de celulosa han sido previamente descritas. [7] El carbón formado es posteriormente sulfonado por tratamiento con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(c) a 150°C durante 15 horas.

La reacción de esterificación se llevó a cabo en un matraz de dos bocas en el que se mezclan 7.5mmol de ácido palmítico, 50 mg de carbón hidrotermal sulfonado, 0.3 g de patrón interno y 3mL de metanol seco. La reacción se calienta a 85°C. Las muestras tomadas a distintos tiempos se analizan mediante cromatografía

de gases. Finalizada la reacción se filtra el catalizador, se lava repetidas veces con metanol y el carbón se guarda para su ensayo de recuperación.

### 3. Resultados y discusión

Los carbones hidrotermales preparados por tratamiento de celulosa microcristalina (Cel-HT) presentaron distintas características estructurales dependiendo de las condiciones del tratamiento hidrotermal, véase, presencia o ausencia de HCl, concentración de ácido, temperatura y tiempo de tratamiento. Se ha definido un Índice Hidrotermal (I.H.) que permite clasificar a los sólidos según sus características texturales. (Figura 1a). El ensayo de los carbones sulfonados en la reacción de esterificación de ácido palmítico con metanol evidencia distintas actividades para los carbones preparados, siendo en todos los casos menos activos en el primer ciclo que el carbón hidrotermal sulfonado derivado de glucosa (Glu- 195-20h). Sin embargo, alguno de los catalizadores ensayados muestran una mejor recuperabilidad. Así los carbones con mayor I.H. fueron recuperados en al menos dos ciclos de reacción observándose mínimas pérdidas de actividad. Se han realizado estudios de  $^{13}\text{C}$ -RMN y de  $^{31}\text{P}$ -RMN de TEPO adsorbida sobre los distintos sólidos y se ha analizado la composición de los carbones tras cada ciclo de reacción. Estos estudios parecen evidenciar la existencia de distintos mecanismos de desactivación.

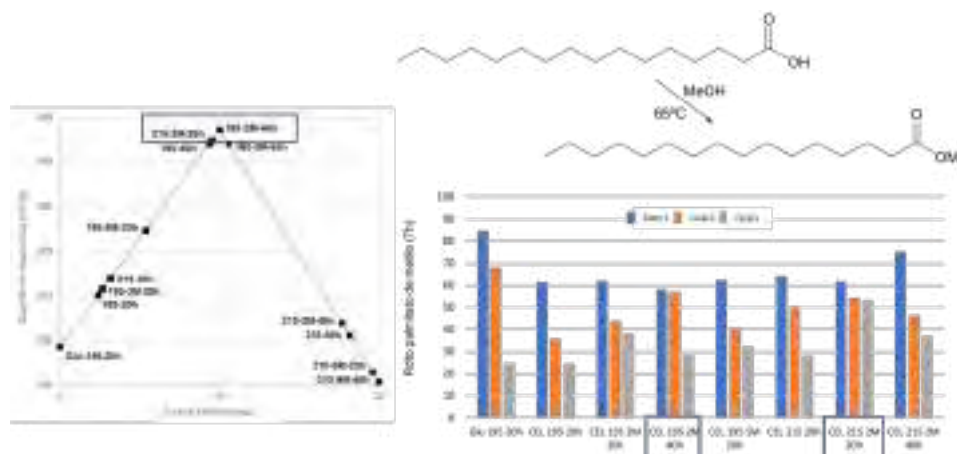


Figura 1. Índice hidrotermal de cel-HT (a) y rendimientos de palmitato de metilo en reacciones catalizadas por los distintos carbones sulfonados preparados.

### 4. Conclusiones

Los carbones hidrotermales sulfonados preparados a partir de celulosa han presentado distintas propiedades texturales, según las condiciones de tratamiento empleadas para su preparación, lo que se traduce a su vez en una distinta actividad como catalizadores en la reacción de esterificación de ácido palmítico y metanol.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (proyectos CTQ2014-52367-R y ENE2016-79282-C5-1-R) y al Gobierno de Aragón (E37\_17R grupo cofinanciado con fondos FEDER.

### Referencias

- [1] S. Gan, H.K. Ng, P.H. Chan, F.L. Leong, *Fuel Process. Technol.* 102 (2012) 67–72.
- [2] J.-Y. Park, D.-K. Kim, J.-S. Lee, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) S62–S65.
- [3] A. Hykkerud, J.M. Marchetti, *Biomass Bioenerg.* 95 (2016) 340–343.
- [4] L.R.S. Kanda, M.L. Corazza, L. Zatta, F. Wypych, *Fuel* 193 (2017) 265–274.
- [5] P. Prinsen, R. Luque, C. González-Arellano, *Microporous and Mesoporous Materials* 262 (2018) 133–139.
- [6] R. Zhong, B.F. Sels, *Applied Catalysis B: Environmental* 236 (2018) 518–545.
- [7] E. García-Bordejé, E. Pires, J.M. Fraile, *Carbon* 123 (2017) 421–432.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.092

## Solvent free epoxidation of vernonia oil using Ti-SBA-15 with tailor made pore size and particle morphology

Yaregal Awoke<sup>1,2</sup>, Yonas Chebude<sup>2</sup>, Isabel Díaz<sup>1</sup>, Carlos Márquez Álvarez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, Madrid, Spain

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Addis Ababa University, Addis Ababa, Ethiopia

\*Autor principal: c.marquez@icp.csic.es

### 1. Introduction

*Vernonia galamensis*, native to East Africa, has been receiving much attention due to its high content of naturally epoxidized oil in its seed, which could be used as a potential substitute for currently used epoxy oils (Figure 1). Vernonia oil, which constitutes more than 40 % of the seed, contains vernolic (72 - 80%), oleic (4 - 6 %) and linoleic (12 - 14%) acids, and its full epoxidation would render an oil with an oxirane value near 10% [1]. Although there are several methods available to epoxidize the double bonds of unsaturated fatty acids, epoxy fatty acid compounds are produced at industrial scale mainly by the peracid process. The development of heterogeneous solid catalysts able to generate the desired products with high activity and selectively would be a more economical and sustainable alternative. Given the large molecular weight of vernonia oil (917 g/mol), ordered mesoporous materials are good candidates as catalysts for epoxidation and transesterification reactions. SBA-15 mesoporous silica can be synthesized with tunable pore size and controlled particle morphology ranging from fiber-like (long mesopore channels) to plate-shaped (short channels) [2]. This work aimed to synthesize SBA-15 with convenient pore size and particle morphology to avoid diffusion limitations, and with surface chemical functionalities active for epoxidation reactions. Thus, Ti-SBA-15 catalysts with different pore size and particle morphology were obtained either by direct hydrothermal synthesis or by grafting, and were tested in epoxidation of cyclohexene and vernonia oil [3].

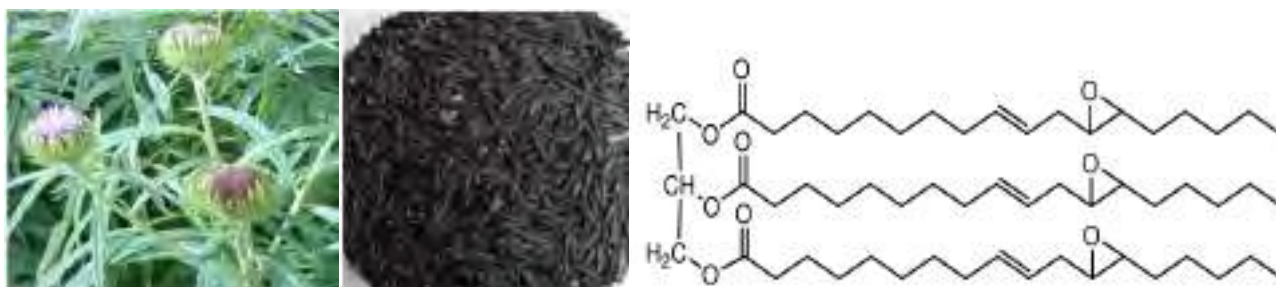


Figure 1. Vernonia galamensis, the seeds and structure of trivernoline.

### 2. Experimental

SBA-15 samples were obtained with conventional fiber-like particle morphology using Pluronic P123 (samples labeled "L", for "long-channel") and with plate-like particle morphology using P10400 (samples labeled "S", for "short-channel"). SBA-15 with expanded pore size (labeled "E") were produced using TIPB as a swelling agent. Titanocene dichloride ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ) was incorporated via co-condensation using 1, 5 and 10% Ti in the synthesis gel (samples labeled "TiC" and 1, 5 or 10, respectively) or grafted after calcination, named "TiCg" [3, 4]. Samples were characterized by ICP-OES, UV-vis DRS,  $\text{N}_2$  adsorption, SEM and TEM. Epoxidation of vernonia oil (VO, 2.0 epoxy/glycerol, EP/GL) was carried out at 70 °C using TBHP (5.5 M in decane solution) as the oxidant. In a typical experiment, 1.0 g (1.08 mmol) of vernonia oil and 0.32 g (3.56 mmol) of TBHP were mixed with 0.1 g of dried catalyst. Samples were taken periodically from the reaction



mixture and analyzed by ATR-FTIR to determine conversion.  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$ -NMR were used to identify and quantify epoxide groups.

### 3. Results and discussion

Ti-SBA-15 materials with hexagonal symmetry, surface area between 543 and 863  $\text{m}^2/\text{g}$ , high pore volume (0.57-1.32  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) and average pore diameter ranging from 5.7 to 14.1 nm have been successfully synthesized [3]. The long fibers commonly observed in SBA-15 could be avoided obtaining small crystals with plate morphology having the channels running along the short axis of the crystal (Figure 2).

Ti was successfully incorporated in SBA-15, as shown by UV-Vis DRS and ICP-OES, while maintaining good textural properties (Table 1).

Epoxidation of cyclohexene was used as catalytic test for optimization, and the best catalysts were selected for epoxidation of VO. The novelty of our catalytic set up is that epoxidation of vernonia oil proceeds without addition of solvents, only the oxidant phase. Titanium-grafted materials gave high yield of epoxide due to the presence of more Ti on the surface of the material, yet the highest TON is obtained with large pore and short channels, co-condensation sample, TiC-E-SBA-S5, probably due to a more dispersed or isolated Ti(IV) active sites together with a better diffusion of the reagents. In general, catalysts with lower percentage of titanium gave higher TON (mol of epoxide per mol of titanium) due to the presence of well dispersed Ti (IV) active sites.

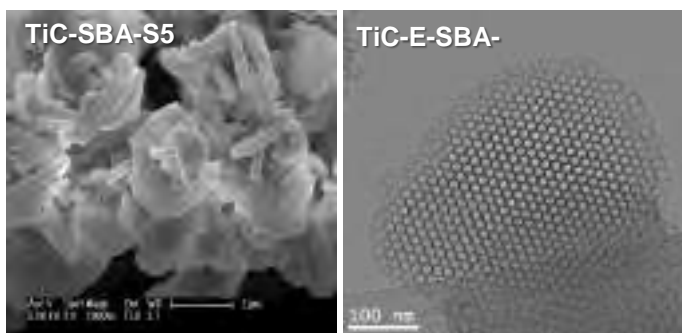


Figure 2. SEM and TEM images of selected samples.

Table 1. Properties of selected catalysts and epoxidation of VO catalytic results.

Name	Ti (wt%)	Pd (nm)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Conv 24h (%)	Select (%)	Yield of EP (%)	Theoretical EP/GL	$^1\text{H}$ -NMR EP/GL	TON
TiC-SBA-L5	1.25	8	849	39	92	36	2.90	2.76	16.8
TiC-SBA-L10	2.97	7.3	763	39	93	36	2.93	2.80	7.2
TiC-SBA-S5	2.83	8	842	41	88	36	2.82	2.64	7.4
TiC-ESBA-S5	0.22	12	776	26	94	24	2.59	2.46	64.8
TiCESBA-S10	0.52	14.3	830	32	93	30	2.75	2.60	34.2
Ti-Cg-SBA-L	4.65	8.4	630	49	84	41	2.88	2.64	5.1
Ti-Cg-ESBA-L	3.31	10.5	368	71	80	57	3.28	3.12	10.0
BLANK	-	-	-	5.4	91	4.9	1.96	1.86	-

### 4. Conclusions

Ti-SBA-15 with various pore sizes and different particle morphologies were synthesized with accessible Ti (IV) active sites. Grafting is a good method to incorporate large number of titanium active site on the surface of SBA-15 without formation of anatase showing higher catalytic activity and epoxide selectivity than those synthesized through co-condensation. Large-pore SBA-15 materials allows for better dispersion of grafted titanium active sites on the pore surface. Finally, SBA-15 with hexagonal platelets yield better catalytic activity than the ones with rod like morphology.

This work has been funded by the AEI and FEDER Proyecto MAT2016-77496-R.

### References

1. K.D. Carlson, S. P. Chang, J. Am. Oil Chem. Soc. 62 (1985) 934–939.
2. V. Gascón, I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, R.M. Blanco, Molecules 19 (2014) 7057-7071.
3. Y. Awoke, Y. Chebude, C. Márquez-Álvarez, I. Díaz, Manuscript in preparation.
4. J.A. Melero, J. Iglesias, J.M. Arsuaga, J. Sainz-Pardo, P. de Frutos, S. Blazquez J. Mater. Chem. 17 (2007) 377–385.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.093

## Caracterización textural y estructural de catalizadores $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ para la síntesis de 1,5- benzodiazepinas

M. Dolores Morales<sup>1</sup>, Antonia Infantes-Molina<sup>2</sup>, Juan Manuel Lázaro Martínez<sup>3</sup>, Gustavo P. Romanelli<sup>1</sup>, Luis R. Pizzio<sup>1\*</sup>, Enrique Rodríguez-Castellón<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química UNLP, CINDECA, CONICET, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Unidad Asociada al ICP/CSIC. Málaga, España.

<sup>3</sup> Universidad de Buenos Aires CONICET, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Instituto de Química y Metabolismo del Fármaco (IQUIMEFA), Departamento de Química Orgánica, Junín 956, CABA, Argentina

\*castellon@uma.es, lrpizzio@quimica.unlp.edu.ar

### 1. Introducción

Los heteropoliácidos (HPAs) constituyen una enorme familia de clusters inorgánicos conjugados con protones. Parte del atractivo de estos compuestos se debe a su diversidad estructural, fuerte acidez de Bronsted, propiedades redox y estabilidad térmica [1]. Por este motivo se utilizan ampliamente como catalizadores sólidos ácidos. La principal limitación de su empleo, es la baja área específica que poseen, de modo que surge la necesidad de soportarlos o incluirlos en una matriz con mejores propiedades texturales [2]. De esta manera, el catalizador resultante puede aislarse del medio de reacción fácilmente para su reutilización, tendiendo así a procesos más benignos con el ambiente. En este contexto, se presenta la síntesis y caracterización de catalizadores ácidos heterogéneos a partir de la inmovilización de ácido tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ , TPA) en un soporte silíceo, y su posterior aplicación en la obtención de 1,5-benzodiazepinas mediante procesos amigables con el ambiente. En este trabajo se abordó la incorporación del heteropoliácido mediante dos rutas: impregnación del soporte e inclusión del mismo en la estructura de la sílice durante el proceso de síntesis de la misma.

### 2. Experimental

El soporte de sílice (S) se preparó mediante química sol-gel siguiendo el procedimiento descrito por Han y col. utilizando sólo Pluronic P123 como formador de poros [3]. Se prepararon catalizadores con un 30 (SA30) y 40% en peso del ácido (SA40) mediante impregnación de S con TPA. Para ello se dejó en contacto S con el TPA disuelto en exceso de EtOH:H<sub>2</sub>O (50%v/v). Una vez evaporado el solvente, el sólido resultante se calentó a 200°C. Los catalizadores SA30i y SA40i se prepararon mediante inclusión de TPA durante la síntesis del soporte, siguiendo los lineamientos citados en [3]. Los sólidos resultantes, se calcinaron a 500°C durante 2 horas. Los materiales se caracterizaron mediante isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, DRX, FTIR, Raman, XPS, RMN y titulación potenciométrica. La actividad catalítica de los catalizadores se evaluó en la reacción de síntesis de 1,5- benzodiazepinas con cantidad de catalizador que proporcione una relación de 1% mmol de TPA respecto a la diona, en agitación durante 1 hora a 90°C, en ausencia de disolvente.

### 3. Resultados y discusión

Los materiales preparados presentan isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> características de materiales mesoporosos (tipo IV con histéresis tipo II). Todos los catalizadores presentaron áreas específicas (>300 m<sup>2</sup>/g) mayores que la fase activa sin soportar (~7 m<sup>2</sup>/g), correspondiendo el 40% a microporos. Los espectros FTIR (Figura 1) y Raman dieron cuenta de la satisfactoria incorporación del heteropoliácido en la

matriz silícea manteniéndose intacta la estructura Keggin, y la fuerte interacción entre el soporte y la fase activa. De manera complementaria, mediante DRX se observó en las muestras SA30 y SA40 la presencia de picos de baja intensidad, debido a que una pequeña proporción del TPA se encuentra formando pequeños cristales; mientras que en las muestras SA30i y SA40i, el TPA está bien disperso en el soporte o presente como especies no cristalinas. Los espectros XPS de los soportes y el TPA muestran la señal del O 1s en sus posiciones características [4]. En cambio, los catalizadores exhiben un desplazamiento de la señal a valores menores energía de ligadura debido a la interacción soporte-TPA. La señal del W 4f (Figura 2) un doblete bien resuelto a 36.1 eV (W 4f<sub>7/2</sub>) y 38.2 eV (W 4f<sub>5/2</sub>) coincidente con la señal del TPA puro y asociado a las especies W(VI) del heteropoliácido. Además, se detecta la presencia de un segundo doblete a menores valores de energía de ligadura debido a entornos de tungstato perturbado. Esta última contribución es más importante a mayores cargas de W. La relación de intensidad entre ambos dobletes sugiere una interacción W=O terminales-sílice en la proporción 3:1 [4].

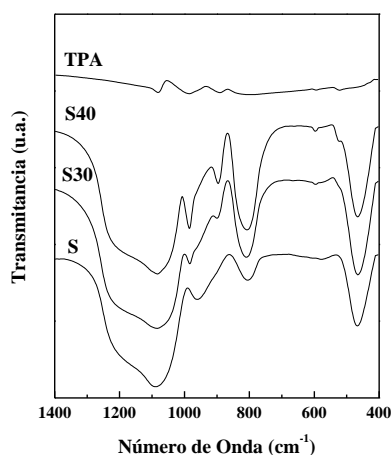


Figura 1. Espectro IR de los catalizadores impregnados

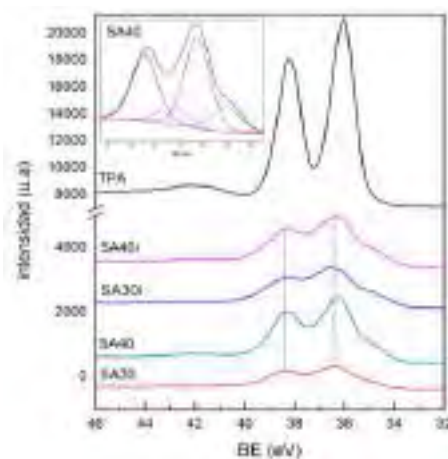


Figura 2. Señal W4f de los catalizadores

Los resultados de titulación potenciométrica mostraron que todas las muestras presentan sitios ácidos muy fuertes [2], cuyo número (área bajo la curva) aumenta con la cantidad de TPA incorporado al soporte. En este sentido, se observó que si bien todos los catalizadores exhiben un buen rendimiento hacia la formación de la 1,5-benzodiazepina, este aumenta con el contenido de HPA presente en el material (Tabla 1). Luego de cada ensayo, se recuperó más del 90% de la masa de SA30 y SA30i. Para el reuso, el rendimiento de reacción sólo disminuyó en un 1% con respecto al primer uso.

Tabla 1. Ensayos de actividad catalítica en la reacción entre o- fenilendiamina y 1,3- difenil- 1,3- propanodiona.

Catalizadores impregnados	Rendimiento (%)	Catalizadores incluidos	Rendimiento (%)
S	21	Si	18
SA30	65	SA30i	52
SA40	69	SA40i	59

#### 4. Conclusiones

La inmovilización del heteropoliácido H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> en una matriz silícea se llevó a cabo en forma satisfactoria y en diferentes cantidades mediante los procesos de impregnación e inclusión, conservando la estructura tipo Keggin del TPA. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron ampliamente dando cuenta de la fuerte interacción soporte-fase activa. Los materiales preparadores exhibieron excelentes propiedades texturales para ser utilizados como sólidos ácidos en la obtención de una 1,5- benzodiazepina.

#### Referencias

1. N. Mizuno, M. Misono, Chem. Rev. 98 (1998) 199-217.
2. L. R. Pizzio, C. V. Cáceres, M. N. Blanco, Appl. Catal. A Gen. 167 (1998) 283-294.
3. Y. Han, J. Choi, M. Tong, H. Kim, Mater. Charact. 90 (2014) 31-39.
4. A. D. Newman, A. F. Lee, K. Wilson, and N. A. Young, Catal. Letters 102 (2005) 45-50.

Córdoba, 24 – 26 Junio 2019

P.095

## Estudio de la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki utilizando como catalizadores organosílices mesoporosos periódicos con paladio incorporado

María Isabel López<sup>1</sup>, Dolores Esquivel<sup>2</sup>, César Jiménez Sanchidrián<sup>2</sup>, Pascal Van Der Voort<sup>3</sup>, Francisco José Romero Salguero<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Mecánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España.

<sup>2</sup>Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España.

<sup>3</sup>Departamento de Química, Universidad de Gante, Gante, Bélgica.

\*[qo2rosaf@uco.es](mailto:qo2rosaf@uco.es)

### 1. Introducción

Los organosílices mesoporosos periódicos (PMOs) son un tipo de organosílices mesoporosos que se preparan a partir de silsesquioxanos puenteados<sup>1, 2</sup>. En su estructura se encuentran fragmentos orgánicos e inorgánicos. A diferencia de las organosílices sintetizadas mediante anclaje o co-condensación, los PMOs muestran claras ventajas, como la distribución homogénea y la elevada carga de unidades orgánicas y la ausencia de bloqueo de los poros. Las unidades orgánicas en estos materiales pueden ser de muy diferente naturaleza y complejidad. Incluso las más simples les imparten características interesantes, tales como una mayor hidrofobia y también mayores estabilidades mecánicas e hidrotermales en comparación con sus análogos silíceos.

En este trabajo, se describe la síntesis de organosílices mesoporosos periódicos funcionalizados con tioles utilizando el precursor 1-tiol-1,2-bis(trietoxisilil)etano, solo o mezclado con 1,2-bis(trietoxisilil)etano. Tras la incorporación de Pd, estos materiales, así como (organo)sílices mesoporosos periódicos con Pd soportado, se han ensayado como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki. El material con el mayor contenido de grupos tioles ha actuado como un excelente complejante de Pd y se ha usado para comprobar la heterogeneidad del proceso.

### 2. Experimental

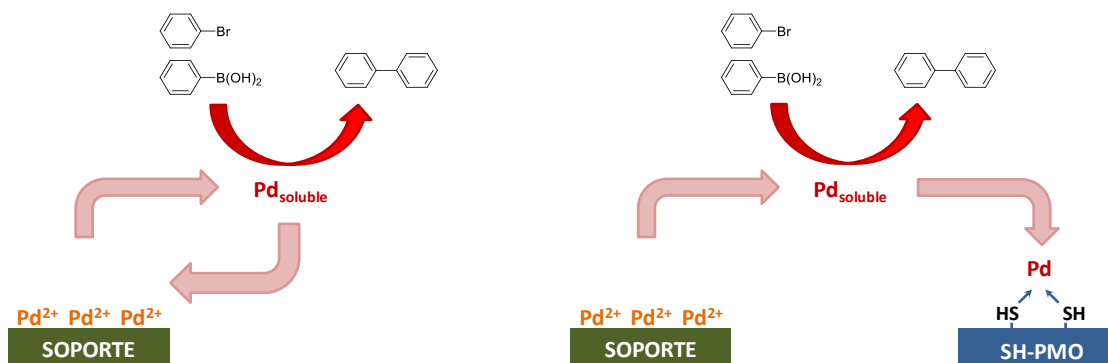
El precursor 1-tiol-1,2-bis(trietoxisilil)etano se sintetizó mediante una reacción tiol ácido-eno entre el diastereoisómero *E* del bis(trietoxisilil)-eteno<sup>3</sup> y ácido tioacético en condiciones fotoquímicas<sup>4</sup>. Este precursor, solo o mezclado con bis(trietoxisilil)etano, fue utilizado para obtener los materiales SH-PMO y SH-E-PMO, respectivamente. La síntesis se realizó empleando el surfactante Pluronic P123 como agente director de la estructura. La adsorción de Pd se realizó mediante un procedimiento similar al descrito por Crudden *et al.*<sup>5</sup>. Finalmente, la actividad catalítica se estudió en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki entre bromobenceno y ácido fenilborónico<sup>6</sup>.

### 3. Resultados y discusión

Los difractogramas de rayos X de las muestras sintetizadas, tanto antes como después de incorporar Pd, exhibieron un pico intenso (100) a bajo ángulo y dos picos (110) y (200) a mayores ángulos, que indican la formación de mesoestructuras hexagonales 2D. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión confirmaron la estructura mesoporosa de estos materiales. Por otra parte, la presencia de los puentes orgánicos en la estructura se demostró mediante DRIFT.

Los materiales sintetizados se emplearon como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki entre bromobenceno y ácido fenilborónico. Se comprobó que el material Pd@SH-E-PMO es activo en la reacción, al contrario que el sólido Pd@SH-PMO, que fue totalmente inactivo. Por otra parte, el material Pd@Ph-PMO fue el más activo.

Para explicar la nula actividad del material Pd@SH-PMO se llevaron a cabo diversos experimentos. Estos experimentos demostraron que la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki podría explicarse mediante el mecanismo “liberación-captura” (Figura 1, izquierda), en el que las especies de Pd, ya sea Pd<sup>2+</sup> o nanopartículas de Pd<sup>0</sup>, se solubilizan, catalizando así dicha reacción. Posteriormente, estas especies se depositan de nuevo en la organosílice.



**Figura 1.** Izquierda: Representación esquemática del mecanismo “liberación-captura” propuesto para la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki catalizada por paladio. Derecha: Representación esquemática del mecanismo “liberación-captura” propuesto para la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki catalizada por paladio cuando el material SH-PMO se añade a la mezcla de reacción, actuando como “secuestrador” de paladio.

Por tanto, para que un material sea activo como catalizador, el soporte debe permitir el intercambio de especies de Pd con la disolución. Esto ocurre en el caso de materiales como Pd@SH-E-PMO y Pd@Ph-PMO, entre otros. Este no es el caso para el material Pd@SH-PMO, donde las especies de Pd están tan bien coordinadas al soporte que no pueden escapar a la disolución. Las relaciones S/Pd en los materiales Pd@SH-PMO y Pd@SH-E-PMO son similares, alrededor de 8, por lo que la diferencia en sus actividades catalíticas podría deberse a la diferente densidad de grupos funcionales con S en la superficie de ambos materiales. Así, mientras que el material Pd@SH-E-PMO tiene alrededor de 4 átomos de S/nm<sup>2</sup>, el sólido Pd@SH-PMO tiene 11 átomos de S/nm<sup>2</sup>, lo que podría justificar su diferente comportamiento.

Al añadir un segundo soporte a la mezcla de reacción, la velocidad disminuye porque el Pd tiene más superficie sobre la que depositarse, si bien la conversión final permanece al mismo nivel. Por su parte, la organosílice SH-PMO es tan eficiente atrapando las especies de Pd que al añadirla al medio de reacción evita que la reacción siga progresando (Figura 1, derecha).

#### 4. Conclusiones

Se han sintetizado materiales híbridos orgánico-inorgánicos de la familia de las organosílices mesoporosas periódicas dotados de un alto contenido de S. Estos materiales han mostrado una alta capacidad para adsorber Pd. Los sólidos resultantes se han ensayado en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki y su actividad se ha comparado con la de varias (organo)sílices mesoporosas periódicas impregnadas con Pd.

El material con mayor contenido de S es completamente inactivo en la reacción y, además, puede usarse como veneno para reducir la actividad de los catalizadores, apoyando por tanto un mecanismo de tipo “liberación-captura” para esta reacción.

#### Referencias

1. P. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216-3251.
2. P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3913-3955.
3. C. Vercaemst, M. Ide, B. Allaert, N. Ledoux, F. Verpoort, P. Van Der Voort, *Chem. Commun.* 22 (2007) 2261-2263.
4. D. Esquivel, O. van den Berg, F. J. Romero-Salguero, F. Du Prez, P. Van Der Voort, *Chem. Commun.* 49 (2013) 2344-2346.
5. J. D. Webb, S. MacQuarrie, K. McEleney, C. M. Crudden, *J. Catal.* 252 (2007) 97-109.
6. X. Le, Z. Dong, Z. Jin, Q. Wang, J. Ma, *Catal. Commun.* 53 (2014) 47-52.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.096

## **Incorporación post-sintética de especies de Fe en la estructura de materiales porosos del tipo Al-SBA-15.**

**M. Dolores Márquez-Medina, Alina Mariana Balu, Antonio Ángel Romero Reyes, Rafael Luque\***

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

\*Autor principal: q62alsor@uco.es

### **1. Introducción**

La incorporación de sitios funcionales y activos en materiales porosos para aplicaciones catalíticas sigue siendo un desafío en catálisis heterogénea, especialmente para sistemas altamente activos y estables con contenidos bajos en éstos<sup>1-2</sup>. En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis, caracterización y estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de hierro soportadas sobre materiales mesoporosos del tipo Al-SBA-15. La obtención de los nanomateriales se ha llevado a cabo en un único paso bajo condiciones de molienda mecanoquímica e impregnación química, posteriormente se ha demostrado su funcionalidad en distintas reacciones químicas.

### **2. Experimental**

En esta investigación se ha conseguido con éxito la incorporación de nanopartículas de Fe en materiales mesoporosos Al-SBA-15, empleando un método simple de impregnación hasta humedad incipiente utilizando cloruro férrico y materiales MOFs con contenido de hierro (hasta 1% en peso teórico, muestras nombradas como Al-SBA-101MOFi y Al-SBA-Fei respectivamente) disuelto en una mezcla de agua/etanol (5ml) bajo agitación durante dos horas. Además, se sintetizaron en condiciones mecanoquímicas, en un molino de bolas planetario (modelo RETSCH PM-100, 500 rpm durante 10 minutos), utilizando 2 g de soporte y la fuente de hierro deseada, cloruro férrico (Al-SBA-Fe) y el material MOF 101 (Al-SBA-101MOF), ambos con contenido en peso de 1 % en Fe. Las muestras fueron calcinadas a 550 °C durante 4 h. Por último, todos los materiales fueron caracterizados empleando las técnicas de XRD, XPS, SEM-EDX, ICP-MS, adsorción/desorción de N<sub>2</sub>. La actividad catalítica fue probada en las reacciones de esterificación del ácido valérico y en la oxidación del alcohol bencílico.

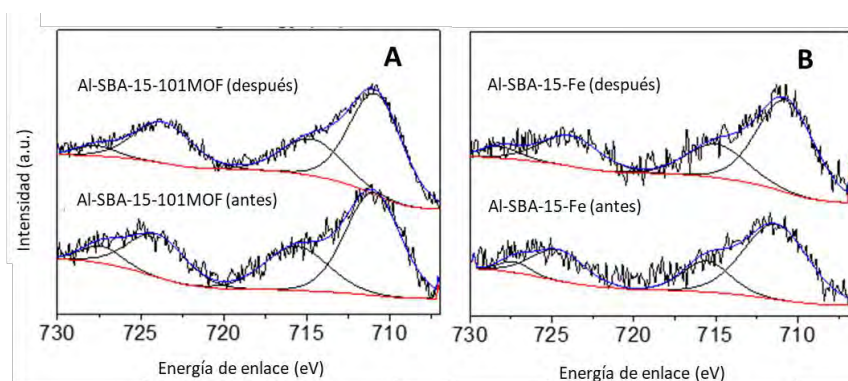
### **3. Resultados y discusión**

Las técnicas de caracterización de difracción de rayos X (DRX), porosimetría de N<sub>2</sub>, ICP-MS, técnica cromatográfica de pulsos con Py y Dmpy como moléculas sonda, etc. nos han permitido determinar las propiedades estructurales y texturales de los nuevos materiales sintetizados. Los difractogramas XRD junto con las isothermas de adsorción/desorción confirmaron la estructura mesoporosa de matriz hexagonal de largo alcance típica para materiales Al-SBA-15. No se pudo observar evidencia clara de la presencia de Fe en los materiales a partir de los XRD, debido al bajo contenido en Fe, alternativamente, el análisis mediante la técnica ICP-MS permitió su cuantificación.

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los materiales sintetizados en este trabajo.

Catalizadores	$S_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$D_p^b$ (nm)	$V_p^c$ ( $\text{mLg}^{-1}$ )	Contenido en Fe (wt.%)	Acidez ( $\mu\text{molg}^{-1}$ )	
					PY	DMPY
Al-SBA-15	800	7,6	0,8	-	<10	<10
Al-SBA-15-Fe-I	653	5,7	0,8	0,3	39	14
Al-SBA-15-Fe-M	500	6,2	0,5	0,3	190	30
Al-SBA-15-101MOF-I	510	5,9	0,7	-	22	21
Al-SBA-15-101MOF-M	490	3,7	0,8	0,1	94	51

Por otro lado, la técnica XPS nos ha permitido corroborar la estabilidad de las nanopartículas de Fe depositadas en nuestros materiales antes y después de su empleo en catálisis, debido a las similitudes presentes en el ambiente químico y la concentración en superficie entre muestras (Figura 1).

**Figura 1.** Análisis XPS de los materiales Al-SBA-101Mof-M (A) y Al-SBA-Fe-M (B) antes y después de la reacción respectivamente.

Para finalizar, se ha llevado a cabo el estudio de la actividad catalítica en condiciones suaves bajo irradiación con microondas en las reacciones esterificación del ácido valérico y la oxidación del alcohol bencílico. Los materiales han mostrado resultados prometedores en condiciones de reacción suaves y bajos contenidos en Fe, 70 y 40% molar de conversión respectivamente. Además, se ha llevado a cabo un estudio de la vida útil de los materiales empleados como catalizadores, los cuales mantienen la actividad catalítica tras cinco reusos.

#### 4. Conclusiones

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de nanomateriales con bajo contenido en Fe soportados sobre materiales del tipo Al-SBA-15. Incluso con contenidos bajos de Fe en los materiales (0,3-1% en peso), los catalizadores de Al-SBA-15 sintetizados mecánicamente proporcionan actividades catalíticas sin precedentes en condiciones de reacción suaves bajo irradiación con microondas y tiempos cortos de reacción. La presente metodología facilitará el desarrollo de futuros materiales catalíticamente activos funcionalizados post-sintéticamente, incluso con contenidos bajos de las especies activas que se publicarán próximamente.

#### Referencias

1. N. Linares, A.M. Silvestre-Alberto, E. Serrano, J. Silvestre-Albero, J. García-Martínez, Chem. Soc. Rev. 40 (2014) 7681-7717.
2. M. Opanasenko, P. Stepnicka y J. Cejka, RSC Adv. 4 (2014) 65137-65162.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.097

## Synthesis of imidazolones through the cycloisomerizations of propargylic ureas using Ag and Au/Al SBA-15 heterogeneous catalysts

Alessio Zuliani<sup>1\*</sup>, Prabhat Ranjan<sup>2</sup>, Alina M. Balu<sup>1</sup>, Erik V. Van der Eycken<sup>2,3</sup> and Rafael Luque<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie-Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, Córdoba, Spain

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Leuven (KU Leuven), Celestijnenlaan 200F, B-3001 Leuven, Belgium

<sup>3</sup> Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya str., 117198, Moscow, Russia

\*Autor principal: z62zuzua@uco.es

### 1. Introduction

The synthesis of imidazolones through the cycloisomerization of ureas, specifically propargylureas, as illustrated in Figure 1, has gained attention due to the large availability of starting materials.<sup>1</sup> However, this type of synthesis normally requires the utilization of strong bases such as NaOH, expensive homogeneous metal catalysts such as Ag, Au and Ru-based systems, or toxic and hazardous chemicals.<sup>2</sup> Herein, a study of different synthetic routes for the preparation of imidazolones through the cycloisomerization of propargylic ureas under fast, mild and environmentally friendly conditions under heterogeneous catalysis was explored.<sup>3</sup> Firstly, the synthesis were carried out under mild conditions using toluene and acetonitrile as solvents. Silver and gold nanoparticles supported on AISBA-15 were used as heterogeneous catalysts. The catalysts were prepared by mechanochemical and microwave-assisted techniques. Sequentially, a range of solvents were replaced by the greener ethanol. Finally, all obtained results were combined in order to carry out the reaction using only water as solvent and promoter of the reaction. Aiming to expedite the procedure, the synthesis were carried out under conventional and microwave irradiation.

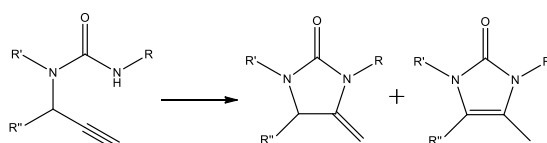


Figure 1. General scheme of cycloisomerization of propargylic urea.

### 2. Experimental

**Preparation of the catalysts.** AISBA-15 was synthesized according to a procedure reported in a previous work.<sup>4</sup> Silver nanoparticles were supported on the so-produced AISBA-15 by a ball milling technique developed in our laboratories.<sup>5</sup> In order to obtain 2%wt metal charge, a correct amount of AgNO<sub>3</sub> or AuBr<sub>3</sub> were added to AISBA-15 in a 125 mL ball milling bowl equipped with eighteen 5 mm Ø stainless steel balls. Sequentially the powders were grounded in a Retsch PM-100 planetary ball mill (350 rpm, 10 min). The resulting material was calcined at 450 °C for 4 h under synthetic air flux. Alternatively, silver and gold nanoparticles were supported on AISBA-15 though a microwave-assisted methodology.<sup>6</sup> Briefly, AISBA-15 were mixed together with an ethanol solution of AgNO<sub>3</sub> or AuBr<sub>3</sub> in a 10 mL Pirex microwave vial sealed with the proper cap. The vial were placed in a CEM microwave reactor and heated at 150°C for 3'. The rapid heating led to the quick precipitation of metallic silver well-distributed over AISBA-15.



**Procedure for catalyzed cycloisomerization of propargylic ureas.** To accomplish the cycloisomerization reaction, the selected propargylic urea and the catalysts were mixed with appropriate solvent (dry in case of toluene, acetonitrile and ethanol) in a Pirex microwave vial. The reaction was carried out in a preheated oil bath or in a CEM Microwave reactor. All products were analysed by  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$ .

### 3. Results and discussion

The catalysts were prepared by both mechanochemical methods and microwave-assisted synthesis. On the one hand, mechanochemistry emerged as a promising solventless technology where the kinetic energy is transferred to the milled material achieving the breaking of chemical bonds and/or creating new surfaces by fractures.<sup>7</sup> On the other hand, microwave techniques show several advantages, including the reduction of reaction time, the possibility to obtain higher yields, different selectivities, and the potential to accomplish reactions/chemistries that don't take place under conventional heating conditions.<sup>8</sup> Mesoporous silica SBA-15 was selected as supporting material for gold and silver nanoparticles because of the abundance of Si-OH bonds on the surface, which can stabilize nanoparticles.<sup>36</sup> In addition, SBA-15 features unique properties including large surface areas (up to 1000 m<sup>2</sup>/g), controllable thick walls, small pore sizes (4–30 nm), and high thermal and mechanical stability.<sup>9</sup> Lastly, aluminum can be easily inserted into the structure of SBA-15, forming AISBA-15 with enhanced Lewis-acidic, ion-exchanging, and catalytic properties. The synthesis were carried out in toluene, acetonitrile, ethanol and water, using gold and silver heterogeneous catalysts produced by innovative ball milling and microwave-assisted techniques. Several scopes were studied highlighting the reaction mechanism in the selected different paths, where heterogeneous catalyst in toluene promoted N-cyclization reactions, ethanol favored the cyclization of propargylic ureas characterized by more electron withdrawing groups and water-mediated reactions favored the cyclization of propargylic ureas containing electron donor compounds in the structure.

### 4. Conclusions

In conclusion, a study of environmentally friendly paths for the cycloisomerization of propargylic ureas was explored. In contrast to previous studies, the new developed paths offer the possibility to accomplish the cycloisomerization reaction in greener solvents using recoverable heterogeneous catalysts and avoiding the utilization of any strong base. In addition, all the reactions were carried out under conventional and microwave heating, emphasizing the possibility of microwave technique to reduce the reaction time.

### Acknowledgements

This project received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 721290 (H2020-ETN-721290). This publication reflects only the authors' view, exempting the Community from any liability. Project website: <http://cosmic-etn.eu/>.

### Referencias

1. K. Lauder, A. Toscani, N. Scalacci and D. Castagnolo, *Chem. Rev.* 117 (2017) 14091-14200.
2. J. J. Wen, Y. Zhu and Z. P. Zhan, *Asian J. Org. Chem.* 1 (2012) 108-129.
3. A. Zuliani, P. Ranjan, R. Luque and E.V. Van der Eycken, *ACS Sust.Chem. Eng.* 7 (5) (2019) 5568–5575.
4. A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, A. A. Romero, D. Carmona, F. Balas, J. Santamaria and R. Luque, *Chemsuschem* 4 (2011) 1561-1565.
5. J. M. Campelo, T. D. Conesa, M. J. Gracia, M. J. Jurado, R. Luque, J. M. Marinas and A. A. Romero, *Green Chem.* 10 (2008) 853-858.
6. F. Schroder, U. K. Sharma, M. Mertens, F. Devred, D. P. Debecker, R. Luque and E. V. Van der Eycken, *ACS Catal.* 6 (2016) 6, 8156-8161.
7. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed and D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 413-447.
8. A. Zuliani, A. M. Balu and R. Luque, *ACS Sust. Chem. Eng.* 5 (2017) 11584-11587.
9. D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.098

## Optimización de la amidación del ácido succínico usando carbonato de calcio biogénico

Sandra Chaparro<sup>1\*</sup>, Eliana Nope<sup>2</sup>, José Martínez<sup>1</sup>, Antonio Pineda<sup>3</sup>, Rafael Luque<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de la Plata, La Plata, Argentina

<sup>3</sup>Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

\*Autor principal: [patricia.chaparro@uptc.edu.co](mailto:patricia.chaparro@uptc.edu.co)

### 1. Introducción

La precipitación de carbonato de calcio inducida microbiológicamente (PCIM) ha sido un tema muy estudiado en la elaboración de biocemento y en la consolidación de arena y suelos, pero no se ha indagado mucho el uso del  $\text{CaCO}_3$  biogénico como catalizador en reacciones orgánicas[1][2]. Los enlaces amida juegan un papel importante en la elaboración y composición de sistemas biológicos, y no sólo en ellos sino también en una gran variedad de fármacos [3]. El objetivo de este trabajo fue usar el carbonato de calcio obtenido a partir de bacterias con actividad ureásica aisladas de suelos, como catalizador en la síntesis de pirrolidonas.

### 2. Experimental

Se aislaron bacterias con actividad ureásica de suelos agrícolas y se obtuvo carbonato de calcio que fue usado en la síntesis de pirrolidonas. El aislamiento se llevó a cabo según el método de Al Thawadi et al. [4] y la caracterización molecular de la cepa se realizó mediante la técnica del gen ribosomal 16S. Una vez caracterizada la cepa, se adicionó una solución compuesta por urea y cloruro de calcio hasta alcanzar una concentración de 30 mM para evidenciar la formación de cristales de carbonato de calcio luego de incubación por 24 h a 30°C y 200 rpm. Los sólidos fueron caracterizados por difracción de Rayos-X y los cristales fueron observados por SEM para verificar la formación del mineral. La actividad catalítica se evaluó en la síntesis de pirrolidonas usando ácido succínico y p-toluidina bajo condiciones libres de disolvente. Con el fin de optimizar las condiciones de reacción se estudiaron parámetros como temperatura, tiempo y disolvente de extracción, realizando el seguimiento por cromatografía líquida de alta resolución HPLC.

### 3. Resultados y discusión

La identificación genotípica de la cepa con mayor actividad ureásica se llevó a cabo por la amplificación de la reacción en cadena de la polimerasa del gen 16S. El árbol fenotípico obtenido por el método "Neighbor Joining" muestra que la secuencia analizada tiene una identidad del 99% con la especie *Sporosarcina pasteurii*. El rendimiento del  $\text{CaCO}_3$  biogénico es superior al 95% y el análisis de DRX muestra una concentración de vaterita de 87,6% y de calcita de 12,4% (Figura 1a). Las micrografías SEM confirman la formación de  $\text{CaCO}_3$  usando *Sporosarcina pasteurii*. La Figura 1b muestra estructuras esféricas que corresponden a vaterita, el cristal meta-estable y la fase transicional hacia la calcita[5]. Las diferencias morfológicas de los cristales son específicas para cada especie, actividad ureásica y fuente de calcio[6]. El tamaño de la partícula se encuentra en el rango entre 2 y 10  $\mu\text{m}$  de diámetro, lo que coincide con otros estudios [7].

La evaluación de la actividad catalítica del sólido obtenido se estudió en la síntesis de pirrolidonas, para lo cual se tomó 1mmol de ácido succínico, 1mmol de p-toluidina y 50 mg de catalizador en condiciones libres de disolvente.

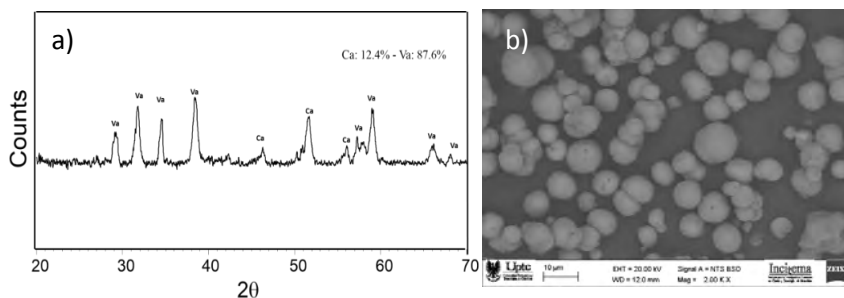


Figura 1. a) Análisis de DRX y b) micrografía SEM del carbonato de calcio biogénico

Para la extracción de la reacción, se estudiaron varios disolventes y se encontró que la extracción se favorece en acetonitrilo, además se evaluaron 3 temperaturas de reacción 80, 100 y 120°C, siendo 120°C la temperatura que favorece la formación del producto en 5 horas de reacción con un rendimiento de casi un 30% (Figura 2).

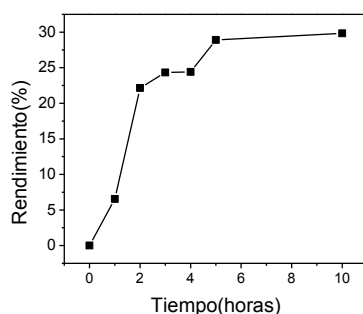


Figura 2. Tiempo de reacción para la obtención de pirrolidonas

#### 4. Conclusiones

El carbonato de calcio biogénico puede ser empleado como catalizador en la amidación de ácidos orgánicos en reacciones libres de disolvente. Se determinó que la mejor temperatura y tiempo de reacción es de 120°C y 6 horas, respectivamente. Además, el disolvente de extracción más indicado es el acetonitrilo.

#### Referencias

- [1] V. Achal and A. Mukherjee, "A review of microbial precipitation for sustainable construction," *Constr. Build. Mater.*, vol. 93, pp. 1224–1235, 2015.
- [2] S. Bibi, M. Oualha, Y. Ashfaq, and T. Suleiman, "RSC Advances ureolytic bacteria of Qatari soil and their potential in microbially induced calcite precipitation (MICP) for soil stabilization," *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 5854–5863, 2018.
- [3] E. Valeur and M. Bradley, "Amide bond formation : beyond the myth of coupling reagents," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 606–631, 2009.
- [4] S. Al-Thawadi and R. Cord-Ruwisch, "Calcium Carbonate Crystals Formation by Ureolytic Bacteria Isolated from Australian Soil and Sludge," *J. Adv. Sci. Eng. Res.*, vol. 2, pp. 12–26, 2012.
- [5] J. Tournay and B. T. Ngwenya, "Bacterial extracellular polymeric substances (EPS) mediate CaCO<sub>3</sub> morphology and polymorphism," *Chem. Geol.*, vol. 262, no. 3–4, pp. 138–146, 2009.
- [6] S. J. Park, Y. M. Park, W. Y. Chun, W. J. Kim, and S. Y. Ghim, "Calcite-forming bacteria for compressive strength improvement in mortar," *J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 20, no. 4, pp. 782–788, 2010.
- [7] T. Onal Okyay and D. Frigi Rodrigues, "Optimized carbonate micro-particle production by *Sporosarcina pasteurii* using response surface methodology," *Ecol. Eng.*, vol. 62, pp. 168–174, 2014.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.099

## Valorización de biomasa lignocelulósica empleando catalizadores de Ru soportado en carbón

F.Z. Azar<sup>1</sup>, M.A. Lillo Ródenas<sup>1</sup>, M.C. Román Martínez<sup>1\*</sup>, M. Lara Serrano<sup>2</sup>, S. Morales de la Rosa<sup>2</sup>, J. M. Campos Martín<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dpto. de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales-IUMA, Universidad de Alicante, Alicante, España

<sup>2</sup>Sustainable Energy and Chemistry Group (EQS). Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC-Madrid, España

\*Autor principal: [mcroman@ua.es](mailto:mcroman@ua.es)

### 1. Introducción

La transformación de biomasa lignocelulósica no alimenticia en productos químicos de alto valor añadido y biocombustibles es una estrategia interesante para contribuir al desarrollo de procesos industriales más verdes y a la obtención de energía limpia. El presente trabajo se centra en la preparación y empleo de un catalizador Ru/C para llevar a cabo la conversión catalítica de biomasa. En particular, se ha estudiado la conversión de tres biomásas distintas: bagazo de caña de azúcar (BC) y dos residuos de frutas amazónicas, cáscara de Cupuaçú (CS) y hueso de Assaí (AS). Se contempla el pretratamiento de las biomásas para debilitar su estructura mediante molienda y con líquido iónico. Los resultados obtenidos se comparan con la hidrólisis empleando como catalizador el carbón que actúa como soporte.

### 2. Experimental

El catalizador empleado se ha preparado por impregnación del carbón activado comercial SA (SA-30 de Meadwestwaco) con disolución acuosa de  $\text{RuCl}_3$  para obtener 1% en peso (nominal) de Ru. El catalizador Ru/SA y el carbón SA se han caracterizado por adsorción de  $\text{N}_2$  (a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ), TPD, XPS y TEM. Las biomásas originales (BC, CS y AS) se caracterizaron por TG para determinar la proporción de macrocomponentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) en las mismas y por DRX para estudiar su cristalinidad. Previo a su transformación catalítica se trataron bien con un molino de bolas, o bien con el líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio. Para identificar el tratamiento realizado al nombre la bioma se añade la terminación BM (Ball Milled) ó IL (Ionic Liquid). Las muestras de biomasa así tratadas se caracterizaron por DRX. La reacción se llevó a cabo en las siguientes condiciones: 500 mg de biomasa, 125 mg de catalizador, 25 ml de agua,  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , 3h y 50 bar  $\text{H}_2$  en el caso de usar Ru/SA. Se realizaron experimentos blanco sin catalizador en las mismas condiciones con efectos comparativos.

### 3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados de conversión de las biomásas molidas y el rendimiento a distintos productos obtenido en cada caso, tanto en el proceso de hidrólisis catalizado por el carbón SA, como en la reacción de hidrogenación hidrolítica catalizada por Ru/SA.

Estos datos muestran que las tres biomásas tienen un comportamiento diferente, dando lugar a una distribución de productos distinta. Analizando los datos obtenidos tras la molienda de las biomásas se observa que la hidrólisis del bagazo de caña de azúcar produce principalmente furfural, con la cáscara de cupuaçú el producto mayoritario es glucosa, mientras con el hueso se asaí se obtiene xilosa. En el proceso catalizado de hidrogenación hidrolítica se logra aumentar la conversión (respecto de la hidrólisis) y cabe

destacar que con las biomásas BC y AS el rendimiento más alto se obtiene a un producto C2 (el etilenglicol). En cambio con la biomasa CS predomina el hidroximetilfurfural.

**Tabla 1.** Datos de conversión y distribución de productos, mediante hidrólisis (catalizada por SA) y mediante hidrogenación hidrolítica catalizada por Ru/SA, en la conversión de biomasa tras tratamiento de molienda ó con líquido iónico.

Cat.	Conv (%)	Substrato	Rendimiento (%)								
			Glucosa	HMF <sup>a</sup>	EG <sup>b</sup>	PG <sup>c</sup>	Furfural	Xilitol	Xilosa	Sorbitol	Manitol
SA	49	BC-BM	1.7	3.2	0.6	0.8	6.1	0.3	1.3	-	-
Ru/SA	54	BC-BM	0.4	3.0	10.5	1.6	0.8	4.1	-	0.8	0.4
SA	46	CS-BM	3.7	1.8	1.7	1.0	-	0.0	1.3	-	-
Ru/SA	57	CS-BM	2.1	4.2	3.0	1.2	0.7	1.3	-	0.5	0.5
SA	52	AS-BM	1.4	0.3	0.6	1.5	0.0	0.0	7.5	-	-
Ru/SA	78	AS-BM	0.2	1.6	9.5	1.5	1.3	1.2	-	0.6	1.9
SA	86	CS-IL	0.4	0.7	1.1	0.3	-	0.3	-	-	-
Ru/SA	84	CS-IL	-	0.5	0.6	4.2	-	4.2	-	0.7	0.6
SA	96	AS-IL	-	1.3	0.4	1.0	-	0.3	1.5	-	-
Ru/SA	94	AS-IL	0.7	-	16.3	0.7	-	1.0	-	0.6	-

a: hidroximetilfurfural, b: etilenglicol y c: polietilenglicol.

En el caso de las muestras de biomasa tratadas con líquido iónico, se observa que el producto mayoritario en la hidrólisis de CS es EG (C2), mientras con AS se obtiene HMF y PG, siendo las conversiones con ambas biomásas tratadas con líquido iónico (IL) muy superiores a las alcanzadas tras molienda (BM). Cabe destacar que con la biomasa CS los rendimientos más altos son a PG y xilitol, mientras que con AS se obtiene fundamentalmente un producto C2 (el etilenglicol).

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores SA y Ru/SA han mostrado ser activos para llevar a cabo la conversión de biomasa mediante hidrólisis e hidrogenación hidrolítica, respectivamente. En test blanco, los principales productos obtenidos han sido HMF, furfural y glucosa. El uso de SA como catalizador cambia la proporción en que se obtienen estos productos y, además, se forma xilosa. Utilizando Ru/SA se obtiene principalmente etilenglicol y xilitol. Con la biomasa AS se logra una conversión y rendimiento a los productos principales mayor que con las otras dos biomásas estudiadas. Con las muestras tratadas con líquidos iónicos se logran, en general, rendimientos menores, pero cabe destacar la elevada selectividad a etilenglicol que se obtiene con la biomasa AS-IL.

Los autores agradecen la financiación económica a los proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades) y VIGROB-136 (UA).

#### Referencias

1. J. Sun, H. Liu, *Green Chem.* 13 (2011) 135–142.
2. A. Wang, T. Zhang, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1377–1386.
3. J. M. Dominguez, N. Cao, C.S. Gong, G.T. Tsao, *Bioresour. Technol.* 61 (1997) 85–90.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2017

P.100

## Valorización de escorias salinas de aluminio mediante preparación de hidrocalumita.

Alejandro Jiménez<sup>1</sup>, Beatriz Medina<sup>1</sup>, Vicente Rives<sup>1</sup>, Miguel A. Vicente<sup>1,\*</sup>, Raquel Trujillano<sup>1</sup>, Antonio Gil<sup>2</sup>, Sophia Korili<sup>2</sup>

<sup>1</sup> GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca

<sup>2</sup> INAMAT-Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona

\*mavicente@usal.es

### 1. Introducción

El aluminio es el segundo metal más utilizado en el mundo, únicamente superado por el hierro. La bauxita es el único mineral que permite obtener de manera rentable alúmina, y por consiguiente aluminio. Su producción industrial se basa en la purificación de la bauxita (Proceso Bayer) seguida de su electrolisis en estado fundido, usando criolita como fundente (Proceso Hall-Héroult). Este proceso industrial requiere grandes cantidades de energía y genera una alta cantidad de residuos. El reciclado de este metal está muy implantado, pero también genera residuos. Uno de los residuos más abundantes y peligrosos que se producen es la denominada *escoria salina*. Este residuo contiene una cantidad importante de aluminio, que podría ser recuperada y convertida en materiales de alto valor añadido. El objetivo del presente trabajo es recuperar parte del aluminio presente en dicha escoria salina y utilizarlo para la preparación de materiales avanzados basados en aluminio, concretamente hidrocalumita,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 2. Experimental

La extracción del aluminio y la preparación de la hidrocalumita se abordaron mediante dos procedimientos. En el primero se intentó llevar a cabo ambos procesos, extracción del aluminio y formación de la hidrocalumita, de forma simultánea mediante tratamiento con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Para ello, una cierta cantidad de escoria salina dispersa en agua se trató con diversas cantidades de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a reflujo durante 6,5 h. Posteriormente, se disminuyó el pH hasta 7. La segunda metodología separa las etapas de extracción y de preparación: por un lado se lleva a cabo la extracción con NaOH en condiciones de reflujo durante 6 h. A continuación, se disminuye el pH con HCl 1M gota a gota hasta que en la disolución aparece una turbidez, momento en el que se añade una sal de calcio (se utilizaron nitrato y cloruro), utilizando un 50% de exceso de calcio respecto al aluminio extraído, de acuerdo con la estequiometría de la hidrocalumita. A efectos comparativos, se preparó una hidrocalumita de referencia a partir  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

### 3. Resultados y discusión

El análisis químico elemental indica que se extrajeron altos porcentajes del aluminio presente en la escoria. Los difractogramas de rayos X y la espectroscopia IR indican que se obtiene hidrocalumita, pero en todos los casos se forma también calcita. No se observa ninguna otra fase cristalina en ninguna de las preparaciones. Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K son del tipo II de la clasificación IUPAC, con poros en forma de rendija. Las imágenes SEM ponen de manifiesto la morfología porosa de los sólidos obtenidos y confirman los resultados obtenidos mediante la adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , desapareciendo esa porosidad cuando se emplea  $\text{CaCl}_2$  como precursor. Con esto, los sólidos presentan propiedades atractivas para su uso catalítico, especialmente en reacciones de Química Fina que cursen con catálisis básica.

### 4. Conclusiones

La extracción de aluminio de las escorias salinas procedentes del reciclado de este elemento es exitosa utilizando disoluciones fuertemente básicas. Más difícil resulta obtener hidrocalumita a partir de las disoluciones resultantes, tanto si el proceso se realiza en una única etapa, extrayendo con hidróxido cálcico,

como si se realiza en dos etapas, extrayendo primero con hidróxido sódico, y posteriormente, tras modificar el pH, añadir un precursor de calcio. En todos los casos, se obtiene la fase hidrocalumita, pero con presencia de calcita. Las propiedades texturales de los sólidos son atractivas, pero deben ser mejoradas. Globalmente, el método es viable para la obtención de hidrocalumita con propiedades aceptables.

**Agradecimientos:** MINECO y FEDER (MAT2016-78863-C2-R).

#### **Referencias**

1. A. Gil; S. A. Korili, Chem. Eng. J. 289 (2016) 74–84.
2. A. Gil, E. Arrieta, M.A. Vicente, S.A. Korili, Chem. Eng. J. 334 (2018) 1341–1350.
3. A. Gil, E. Arrieta, M.A. Vicente, S.A. Korili, ACS Omega 3 (2018) 18275–18284.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.101

## Obtención de materiales carbonosos derivados de residuos de café para su uso como ánodos en baterías sostenibles Li-ion.

**Fernando Luna-Lama<sup>1</sup>\*, Daily Rodríguez-Padrón<sup>2</sup>\*, Alain R. Puente-Santiago<sup>2</sup>, Mario J. Muñoz-Batista<sup>2</sup>, Álvaro Caballero<sup>1</sup>, Alina M. Balu<sup>2</sup>, Antonio A. Romero<sup>2</sup> y Rafael Luque<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Dpto. Química Inorgánica e Ingeniería Química, IUNAN, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, España.

<sup>2</sup>Dpto. de Química Orgánica, IUNAN, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, España.

[q12lulaf@uco.es](mailto:q12lulaf@uco.es)

### 1. Introducción

Actualmente se están buscando nuevas tecnologías útiles para el almacenamiento de energía renovable que sean altamente eficientes y sostenibles, con el fin de sustituir a los combustibles fósiles causantes de las emisiones de gases de efecto invernadero. Dentro de las múltiples opciones disponibles (termosolar, pilas de combustible, baterías), las baterías de litio (LIBs) se consideran como la opción más prometedora. En este contexto, se encuentran las baterías de iones de litio que proporcionan una capacidad y energía específicas de 200 mAh g<sup>-1</sup> y 600 Wh kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Sin embargo, este tipo de sistemas utilizan materiales como el grafito o LiCoO<sub>2</sub>, repercutiendo enormemente en su coste de producción y generando graves problemas medioambientales. Por esta razón, los sistemas de baterías construidos a partir de materiales sostenibles y de bajo coste están atrayendo una gran atención debido a su menor impacto en la naturaleza, unas excelentes propiedades de ciclado y una buena retención de la capacidad. La biomasa es una alternativa muy prometedora para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía. De hecho, en los últimos años se han estudiado y obtenido una gran cantidad de carbones derivados de la biomasa como ánodos de alto rendimiento para las LIBs, ya que ofrecen estructuras idóneas, además de una alta disponibilidad y bajo costo de sus materiales precursores. Así, se han obtenido todo tipo de carbones como los derivados de huesos de cereza, huesos de oliva, cáscaras de arroz o cáscaras de almendras. En particular, el consumo mundial de café constituye unos 155 millones de sacos anuales, donde el 90% del café producido termina como residuos de desecho. Con el fin de otorgar una revalorización a este residuo, se ha abordado la producción de un material carbonoso para el almacenamiento de energía en baterías de litio<sup>1</sup>.

### 2. Experimental

Se preparó un material carbonoso a partir de residuos de café, que se sometieron inicialmente a un tratamiento de homogeneización. Posteriormente, se calcinaron a 800°C en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 2 h. Se estudiaron sus propiedades químicas, estructurales y morfológicas mediante las técnicas de XRD, XPS, SEM, TEM, TGA, CHNS e isothermas de adsorción-desorción en N<sub>2</sub>. La preparación de los electrodos se realizó mezclando el material con PVDF como aglutinante, y carbón Super P como agente conductor, agregando NMP como dispersante. La suspensión resultante se recubrió en una lámina de Cu utilizando la técnica de Doctor Blade. Las medidas electroquímicas se realizaron en celdas tipo botón CR2032 ensambladas bajo atmósfera de Ar, utilizando Li metal como cátodo, una membrana de fibra de vidrio como separador, y un electrolito de LiPF<sub>6</sub> en EC y DEC (1:1, v/v). Se realizaron medidas de VC y test galvanostáticos en un rango de voltaje entre 0-3 V a diferentes densidades de corriente.

### 3. Resultados y discusión

El espectro de XRD del carbón mostró las dos reflexiones (002) y (100) características de la formación de materiales carbonosos desordenados. El análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> mostró una pequeña pérdida de



peso a 100°C derivada de la pérdida de agua y otra pérdida del 74% a 330°C asociada con la pirolisis del material precursor y la posterior formación del carbón, que se corresponde con 26% del peso final. Este valor estuvo de acuerdo con los análisis de contenido de carbono por CNHS, que revelaron un contenido de carbono de 88.5%. El espectro de XPS C1s mostró las dos contribuciones principales del carbono en este tipo de compuestos, dadas por los enlaces C-C/C=C y C-O, mientras que el espectro del O1s mostró dos picos cercanos que se atribuyen a los enlaces C=O y C-OH/C-O-C, respectivamente. En las imágenes de SEM se mostró una distribución de partículas del carbón con un diámetro promedio de 45µm. Por otro lado, las imágenes de TEM muestran una vista más detallada de la estructura del carbón con partículas aglomeradas de tamaños micrométricos y formas aleatorias. La isoterma de adsorción-desorción en N<sub>2</sub> desveló un área de superficial casi despreciable (<10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) que difiere mucho con la elevada área superficial de algunos carbones activados, aunque estos implican el uso de reactivos tóxicos y contaminantes para su preparación.

En lo que respecta a las medidas electroquímicas, las curvas de descarga-carga muestran varias pendientes entre 0-1,2 V y por encima de 1,2 V, que se atribuyen a la intercalación de litio en las capas gráficas y la extracción del litio respectivamente<sup>2</sup>. Estas medidas estuvieron de acuerdo con los picos anódicos y catódicos obtenidos de las curvas de VC. Por otro lado, la curva de descarga en el primer ciclo mostró una capacidad notablemente mayor que la del segundo ciclo, consecuencia de la captura irreversible de Li dentro de la estructura del carbón debido a la formación de una capa de interfase de electrolito sólido (SEI), típica en las LIBs. El rendimiento de ciclado exhibió una capacidad reversible promedio de 285 mA h g<sup>-1</sup> a 0.1 A g<sup>-1</sup>, además de una excelente retención de capacidad con una tasa de decaimiento por ciclo del 0.23%. Además, la eficiencia coulombica permaneció en todo el ciclado alrededor del 100%, lo que indicó la excelente reversibilidad electroquímica del material. Finalmente, el análisis de la capacidad mediante *rate capability* mostró una excelente retención de la capacidad a diferentes densidades de corriente desde 0.1 hasta 1 A g<sup>-1</sup>, destacando una recuperación de su capacidad original al volver a 0.1 A g<sup>-1</sup>.

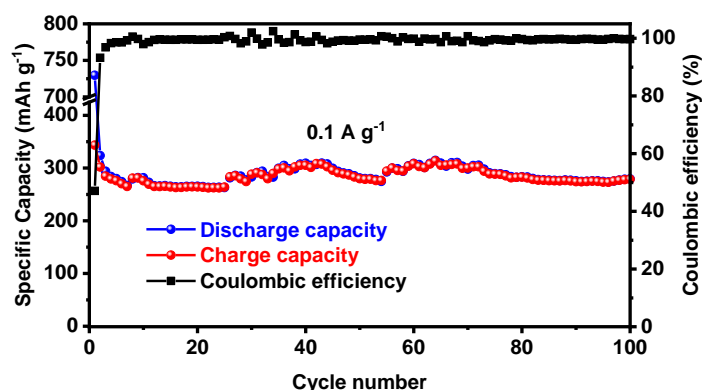


Figura 1. Representación de la capacidad específica frente al número de ciclos y eficiencia coulombica a 0.1 A g<sup>-1</sup>.

#### 4. Conclusiones

Se ha preparado un material carbonoso utilizando un residuo de biomasa proveniente del café de manera altamente sostenible y económica. Este compuesto exhibió unas excelentes propiedades electroquímicas con un notable rendimiento de ciclado y retención de capacidad tanto a densidades de corriente fijas como variables, siendo un candidato prometedor para ser utilizado en el almacenamiento de energía en LIBs.

#### Agradecimientos

Investigación financiada por MINECO (Proyecto MAT2017-87541-R) y Junta de Andalucía (FQM-175).

#### Referencias

1. Y.S. Yun, M.H. Park, S.J. Hong, M.E. Lee, Y.W. Park, H.J. Jin. ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015), 3684-3690.
2. N.A. Kaskhedikar, J. Maier. Adv. Mat. 21 (2009), 2664-2680.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.102

## Valorización de carbones activos residuales de EDAR: aplicación en baterías de Litio-Azufre

**Almudena Benítez<sup>1\*</sup>, Ángel Torrecillas<sup>1</sup>, Pedro Márquez<sup>2</sup>, Álvaro Caballero<sup>1</sup>, Julián Morales<sup>1</sup>, M<sup>a</sup> Ángeles Martín<sup>2</sup>, José Ángel Siles<sup>2</sup>, Arturo F. Chica<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Dpto. de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, España.

<sup>2</sup> Dpto. de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias, 14071 Córdoba, España.

q62betoa@uco.es

### 1. Introducción

Los vehículos eléctricos (EVs) actuales funcionan con baterías de Litio-ion (LIB) debido a su alta densidad de energía y mayor densidad de potencia en relación con otras tecnologías de baterías anteriores. Sin embargo, con una densidad de energía entre 80-150 Wh kg<sup>-1</sup>, estas baterías no pueden alimentar los EVs para un rango de autonomía comparable con los vehículos convencionales. En la búsqueda de alternativas, uno de los sistemas más prometedores se plantea con la batería de Litio-Azufre (Li-S). Esta tecnología reúne perspectivas positivas tanto en rendimiento energético, sostenibilidad ambiental y coste económico. Sin embargo, la optimización del cátodo de esta batería es un punto clave en su futura comercialización.

Por otra parte, uno de los sistemas de control de emisiones de olor, usados en las estaciones de tratamiento de aguas residuales (EDAR), tienen como base el carbón activo, el cual presenta una gran superficie interna.<sup>1</sup> Esta propiedad, así como su naturaleza química, le permite adsorber/absorber una elevada cantidad de compuestos químicos tanto en fase gaseosa como en disolución. Debido a estas propiedades, se estima que estos carbones también podrían ser usados como matriz para alojar el azufre elemental en sus poros, permitiendo su aplicación como electrodo positivo en baterías de Litio-Azufre.<sup>2</sup>

Esta comunicación tiene como objetivo principal la obtención y caracterización de carbones activos mediante métodos de regeneración sencillos empleando, como materia prima, carbones activos saturados, procedentes del control de emisiones odoríferas y situados en diferentes puntos de la línea de tratamiento de aguas de la EDAR. Concretamente, el estudio se centra en la utilización del relleno saturado (agotada su vida útil) de lechos de tratamiento de gases de la zona de agua influente a la planta (NAVE). Adicionalmente, el presente trabajo pretende determinar si el carbón activo regenerado puede ser un candidato idóneo para actuar como matriz de azufre elemental, y para su utilización como cátodo en baterías de Litio-Azufre de alta densidad energética, elevada eficiencia y con un marcado carácter sostenible.

### 2. Experimental

Para la regeneración de las muestras anteriormente citadas, el proceso se llevó a cabo respetando el formato original del carbón (*pellets*). Las muestras fueron sometidas a un proceso de pirólisis en atmósfera oxidante durante 4 horas hasta una temperatura máxima de 350 °C utilizando una rampa de temperatura de 15 °C min<sup>-1</sup>. Una vez regeneradas, se procedió a la caracterización de los carbones activos (AC) obtenidos mediante análisis termogravimétrico para corroborar la eliminación de los compuestos absorbidos/adsorbidos por los carbones originales, así como la pureza y composición del carbón regenerado. Además, se determinaron sus propiedades texturales mediante el registro de isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

Los composites AC/S se prepararon mediante el método de difusión por fusión de azufre (*melt-diffusion*). Este método consiste en un procesamiento físico mediante el cual se calienta en atmósfera inerte una mezcla de azufre elemental y el material de carbono poroso a 150 °C, temperatura a la que el azufre tiene la

viscosidad más baja. El azufre fundido se infiltra en la matriz de carbono y llena la estructura porosa por la fuerza capilar.<sup>3</sup> El electrodo catódico se prepara mezclando los composites AC/S con un aglomerante (PVDF) y un aditivo conductor (carbón Super P), agregando NMP como dispersante y soportándolo sobre Aluminio metal. Los electrodos se ensamblaron en baterías estándar tipo botón CR2032 y se analizaron mediante procesos de ensayos de carga y descarga eléctrica, simulando el comportamiento de la batería en un entorno real de uso. El electrolito empleado es una disolución 1M LiTFSI y 1M LiNO<sub>3</sub> en DOL:DME (1:1).

### 3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos demuestran que los carbones regenerados mantienen el carácter poroso del carbón activo original de los filtros. Esta porosidad se basa en un sistema dual de poros de carácter micro (<2 nm) y meso (entre 2 y 50 nm). Los valores de superficie específica se elevan notablemente con el proceso de regeneración, al igual que el volumen total de poros determinado para cada muestra.

La técnica de difracción de rayos X ha permitido confirmar que los carbones regenerados mantienen la estructura típica de carbones de baja cristalinidad, sin observarse señales de otros compuestos o trazas de impurezas. La fluorescencia de rayos X ha corroborado esta observación, detectando la presencia mínima de elementos provenientes del proceso de activación del carbón del filtro original (K y Cl).

El análisis termogravimétrico del carbón original, en atmósfera oxidante, permite fijar la temperatura de regeneración del resto de carbones a 350 °C. Además, permite determinar el contenido de azufre fijado en el composite al realizar este análisis en atmósfera de nitrógeno.

La respuesta electroquímica del carbón "NAVE" regenerado confirma que este residuo muestra un comportamiento excelente como matriz para alojar azufre en el electrodo positivo de baterías Li-S.

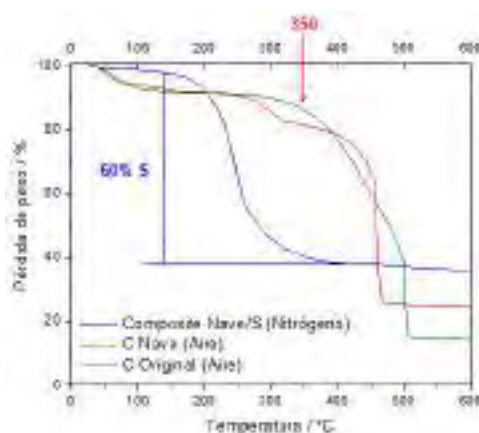


Figura 1. Tratamiento de filtros de carbón de EDAR y síntesis de composite Figura 2. ATG de carbones sin regenerar y composite

### 4. Conclusiones

Se ha conseguido la valorización de carbones procedentes de torres adsorbentes/absorbentes de la línea de gases de una EDAR mediante un método sencillo y de bajo coste. Tras la regeneración, se logra preparar un composite de carbón activo y azufre con un contenido del 60 % en peso de azufre, donde las partículas de azufre se encuentran en contacto íntimo con el carbón regenerado. Este compuesto exhibió unas excelentes propiedades electroquímicas con un notable rendimiento de ciclado y retención de capacidad tanto a densidades de corriente fijas como variables, siendo un candidato prometedor para ser utilizado en el almacenamiento de energía en baterías de Li-S eficientes y más sostenibles.

### Referencias

1. A. Rostvall, W. Zhang, W. Daring, G. Renman, K. Wiberg, L. Ahrens, P. Gago-Ferrero, Water Research 137 (2018) 97-106.
2. F. Luna-Lama, C. Hernández-Rentero, A. Caballero, J. Morales, Electrochimica Acta 292 (2018) 522-531.
3. J. Zhang, H. Huang, J. Bae, S.H. Chung, W. Zhang, A. Manthiram, G. Yu, Small Methods 2 (2018) 1700279.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.103

## Valorizando la cáscara de almendra como fuente de carbón microporoso para su uso en baterías sostenibles de litio-azufre

**Almudena Benítez<sup>1\*</sup>, Marcos González-Tejero<sup>1</sup>, Álvaro Caballero<sup>1</sup>, Julián Morales<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, España.

q62beta@uco.es

### 1. Introducción

La preocupación por la generación y tratamiento de residuos está aumentando en nuestra sociedad. Normalmente, su destino final serán los vertederos, pero su capacidad para volver a ser útiles hace que se investigue este ámbito, enfocando principalmente el proceso de la valorización. Asimismo, existe una necesidad cada vez más imperante de encontrar nuevos métodos de almacenamiento de energía que resulten más eficientes, sostenibles y seguros para las necesidades actuales, tanto en los dispositivos electrónicos portátiles como en los vehículos eléctricos.<sup>1</sup>

El presente trabajo se enfoca en la convergencia entre estos dos puntos, aportando un valor añadido a un residuo, como es en este caso la cáscara de almendra, y aprovechando el nuevo material formado para su uso en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía novedosos, con carácter sostenible y de alta eficiencia.

El objetivo principal que se plantea es desarrollar un carbón procedente de residuos de la industria agrícola, concretamente la cáscara de almendra, para su aplicación como electrodo en baterías Li-azufre de alta densidad energética. La cáscara de almendra es uno de los residuos de mayor generación en España, y su producción se concentra principalmente en Andalucía. El estudio incluiría el tratamiento de las cáscaras de almendra mediante procesos térmicos para transformar esta biomasa en carbones activos con las propiedades idóneas requeridas para aplicarlos en baterías ideales para teléfonos móviles, coches eléctricos o almacenamiento de energías renovables. La viabilidad económica de la idea de negocio sería muy elevada, dado que el equipamiento necesario para su desarrollo no implicaría una elevada inversión, la materia prima es un residuo de la industria agroalimentaria; y el producto final, la batería, es un artículo con un alto valor añadido.

### 2. Experimental

El procedimiento experimental comienza con la recolección de las cáscaras de almendra procedentes de agricultura ecológica de Córdoba, las cuales poseen un 45 % en peso de carbono. Tras lavar este residuo con ácido sulfúrico y volver a neutralizarlo, se realiza la activación química del mismo, empleando  $H_3PO_4$  como agente activante.<sup>2</sup> Finalmente, se piroliza el residuo a alta temperatura y en atmósfera inerte, consiguiéndose un carbón activo microporoso (ASC). Los mejores resultados se obtuvieron calcinando a 900 °C durante 4 h con una rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Una vez se obtuvo un carbón con propiedades texturales adecuadas, se llevó a cabo la síntesis del composite con azufre (ASC/S), mediante un método físico con disulfuro de carbono, para ser analizado como cátodo en baterías de Li/S.<sup>3</sup> Las propiedades químicas, estructurales y morfológicas de los materiales se estudiaron mediante XRD, espectroscopía Raman, SEM/EDS, TGA e isothermas de  $N_2$ .

El electrodo catódico se prepara mezclando el composite ASC/S con un aglomerante (PVDF) y un aditivo conductor (carbón Super P), soportados sobre Aluminio metal. El análisis electroquímico de los electrodos se realiza en baterías estándar tipo botón del modelo CR2032. El electrolito se compone de una disolución de 1M LiTFSI y 0.4M  $LiNO_3$  en una mezcla de disolventes orgánicos [DOL:DME (1:1)].

### 3. Resultados y discusión

Las propiedades estructurales fueron estudiadas por difracción de rayos X. Se observa cómo la matriz de carbono presenta dos picos anchos típicos de los carbones altamente desordenados, ubicados a  $26^\circ$  y  $43^\circ$ . Las reflexiones asignadas a la fase ortorrómbica del azufre confirmaron su presencia en el material composite sintetizado. La espectroscopia Raman confirmó la presencia de carbono desordenado con una relación de intensidad más alta de  $I_D/I_G$  para el composite de azufre. Además, las señales características de azufre cristalino aparecen a  $430$  y  $470\text{ cm}^{-1}$  (centímetros inversos). La baja intensidad de estas señales se debe a que el azufre se incorporó a la microporosidad de la matriz de carbón con éxito.

La morfología se evaluó mediante microscopía SEM. El carbón activo está formado por partículas con un tamaño promedio de  $50\text{ }\mu\text{m}$  de superficie lisa, pero con cierta tendencia a agregarse. Después de la incorporación de azufre, la morfología permanece invariable. El mapeo EDS mostró la ausencia de aglomerados de azufre en la superficie, lo que confirma una distribución uniforme y una infiltración óptima del azufre en la porosidad del carbón activo derivado de la cáscara de almendra.

En lo que respecta a las medidas electroquímicas, los perfiles de carga-descarga de los composites a corriente de C/16 ofrecen una capacidad reversible de  $\sim 760\text{ mAh g}^{-1}$  en 100 ciclos. La prueba 'Rate Capability' de velocidad variables entre C/16 y 1C mostró buenos valores de capacidad. También se observó una eficiencia coulombica superior al 99 %. Finalmente, se observa una recuperación notable del 91 % de la capacidad inicial de la celda cuando la corriente se reduce de nuevo a C/16 después de 25 ciclos.



Figura 1. Tratamiento de la cáscara de almendra y síntesis de composite.

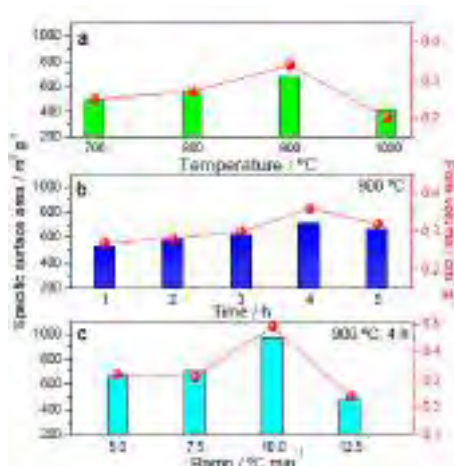


Figura 2. Efectos de los parámetros de carbonización en las propiedades texturales del carbón activo derivado de la cáscara de almendra.

### 4. Conclusiones

Los residuos de cáscara de almendra presentan un contenido de carbono óptimo para la obtención de carbones activos. El tratamiento de activación con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y la optimización de las condiciones de carbonización permiten la obtención de un material carbonoso con propiedades texturales idóneas, presentando elevados valores de superficie específica y volumen de poros. Con ello se puede preparar un composite de ASC/S con un contenido del 60 % en peso de azufre, donde las partículas de azufre se encuentran en contacto íntimo con el carbón, ocupando homogéneamente la superficie y porosidad de éste. Este carbón activo es capaz de actuar como matriz conductora en el cátodo de la batería de Li/S proporcionando un contacto íntimo con el azufre, paliando los inconvenientes de este tipo de baterías. El estudio electroquímico del composite aporta resultados prometedores, obteniéndose una capacidad específica estable de  $750\text{ mAh g}^{-1}$  y presentando una elevada eficiencia cercana al 100% durante el ciclado.

### Referencias

1. W. Y. Long, B. Z. Fang, A. Ignaszak, Z. Z. Wu, Y. J. Wang, D. Wilkinson, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 7176-7190.
2. C. Hernández-Rentero, R. Córdoba, N. Moreno, A. Caballero, J. Morales, M. Olivares-Marín, Nano Research 11 (2018) 89-100.
3. X. Li, Y. Cao, W. Qi, L. V. Saraf, J. Xiao, Z. Nie, J. Liu, Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 16603-16610.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.104

## Regeneración del Carbón Activo Granular procedente del sistema de tratamiento de olor en una EDAR.

**Pedro Márquez<sup>1\*</sup>, Almudena Benítez<sup>2</sup>, Ángel Torrecillas<sup>2</sup>, María Ángeles Martín<sup>1</sup>, José Ángel Siles<sup>1</sup>, Álvaro Caballero<sup>2</sup>, Jesús Hidalgo<sup>3</sup>, Francisco J. Urbano<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Área de Ingeniería Química, <sup>2</sup> Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, <sup>3</sup> Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, 14071, Córdoba, España

\*a12magap@uco.es

### 1. Introducción

El impacto odorífero de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) es fuente de muchas quejas y protestas en las áreas residenciales cercanas a estas instalaciones<sup>1</sup>. Este hecho se debe a la presencia de compuestos volátiles en las emisiones gaseosas de las EDAR, algunos de los cuales presentan umbrales olfativos muy bajos, en términos de ppb o ppt<sup>2</sup>. El carbón activo granular (CAG) es el relleno adsorbente más utilizado y eficaz para la descontaminación odorífera en las EDAR, debido a su capacidad para adsorber fácilmente una amplia gama de compuestos olorosos, como compuestos orgánicos volátiles (COVs), amoníaco, etc., siendo su variedad activada con KOH idónea para la eliminación de sulfuro de hidrógeno y compuestos orgánicos sulfurados<sup>3</sup>. El CAG, activado o no, una vez concluida su vida útil, se convierte en un residuo industrial peligroso y es depositado en vertedero a través de gestores autorizados. Sin embargo, el depósito en vertedero es bastante costoso y, desde un punto de vista medioambiental, la UE incentiva actuaciones que tienen como objetivo conseguir la reducción de la eliminación en vertedero del global de residuos a un máximo de 10% de aquí a 2030. Es por ello por lo que la regeneración del CAG se convierte en una alternativa atractiva para las instalaciones que trabajan con este adsorbente<sup>4</sup>. La regeneración térmica del CAG es la más utilizada a escala industrial, aunque las condiciones en las que es necesario realizarla hagan actualmente más económico su depósito en vertedero<sup>5</sup>. El objetivo de este estudio es optimizar este proceso de regeneración, abaratando el tratamiento de estos residuos.

### 2. Experimental

Se llevó a cabo la regeneración térmica de diferentes CAG usados en el tratamiento de la línea de olor, proporcionados por EMASESA y procedentes de una EDAR de Sevilla. Las torres de tratamiento de gases se ubican en diferentes zonas de la EDAR: S1, cabecera de pretratamiento, donde se incluyen las operaciones de desbaste y tamizado; S2, pretratamiento, que incluye el desarenado-desengrasado del agua; S3, espesamiento de lodos procedentes del tratamiento primario y también biológico; S4, deshidratación del fango procedente de los digestores anaerobios de la EDAR. El carbón activo original (S0) era granular, fabricado a partir de carbón vegetal de cáscara de coco y activado con KOH. Presentaba una superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de 406 m<sup>2</sup>/g, un diámetro medio de partícula de 3,7 mm y un contenido en cenizas del 4%. Se seleccionaron los carbones usados S1 y S4 para su regeneración térmica, a diferentes temperaturas (300, 600 y 900°C) y siempre durante 1 hora, en atmósfera inerte (100% N<sub>2</sub>), utilizando para ello un horno tubular con un flujo de 50 mL/min de N<sub>2</sub>. Para la optimización, se incluyó como variable la rampa de temperatura (5, 10 y 15°C/min).

Por otra parte, la regeneración térmica, en atmósfera oxidante (79% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub>), de los carbones saturados mencionados anteriormente se realizó a 250 y 350°C, según requerimientos, durante periodos establecidos de entre 1-10 horas, y con una rampa de temperatura constante de 15°C/min. Se primó la regeneración sobre la combustión del propio carbón (optimizando el rendimiento en la cantidad de carbón regenerado).

Se comprobó este fenómeno gracias al acoplamiento de un equipo de análisis termogravimétrico (en condiciones 79% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub>) y un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo, mediante la desorción de tres compuestos: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>.

La optimización se realizó en función de las propiedades texturales determinadas mediante el método BET.

### 3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el resultado de aplicar la metodología de superficie de respuesta (RSM) a la regeneración térmica en atmósfera inerte (carbones S1 y S4). S1 por su alto contenido en compuestos sulfurados absorbidos y S4 por ser representativo de la adsorción de COVs. Se observa que son requeridas temperaturas de calcinación superiores a 450-500°C, para alcanzar, al menos, la S<sub>BET</sub> del carbón activo original, existiendo baja influencia de la rampa de temperatura.

Con respecto a la regeneración en atmósfera oxidante, los CAG S3 y S4 presentaron elevadas pérdidas de masa (hasta del 80%) cuando la temperatura se mantuvo a 350°C (resultados del análisis termogravimétrico). Por tanto, la regeneración de estos carbones en dicha atmósfera se llevó a cabo a una temperatura inferior (concretamente a 250°C). En la Figura 2 se comparan las superficies específicas de los carbones regenerados S1 y S4 en función del tiempo de regeneración. Desde la primera hora de regeneración, la S<sub>BET</sub> de ambos carbones ya se encuentra por encima de los 406 m<sup>2</sup>/g del carbón original. Sin embargo, el tiempo óptimo de regeneración se alcanzó antes para el carbón S4, lo que podría deberse a una combustión rápida de los COVs adsorbidos, confiriendo una mayor porosidad al material. En el caso del carbón S1, la espectrometría de masas reveló una importante desorción de compuestos sulfurados (en forma de SO<sub>2</sub> tras su calcinación). Estos compuestos podrían estar absorbidos químicamente, requiriéndose, por tanto, una mayor temperatura de regeneración (350°C) y también un mayor tiempo para alcanzar un óptimo en la regeneración (4h).

### 4. Conclusiones

Se ha comprobado que la regeneración térmica en atmósfera oxidante podría ser un método válido para regenerar CAG procedentes del sistema de desodorización en EDAR. El ambiente oxidante reduce la temperatura de regeneración, respecto a atmósfera inerte, lo que convierte a la regeneración térmica en atmósfera oxidante en una opción simple y atractiva económicamente para que las EDAR contribuyan a reducir la disposición de residuos en vertedero.

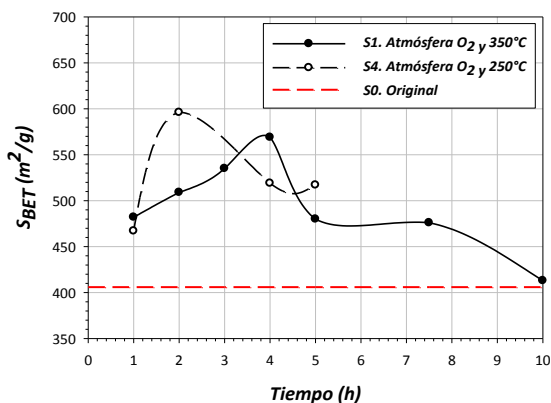
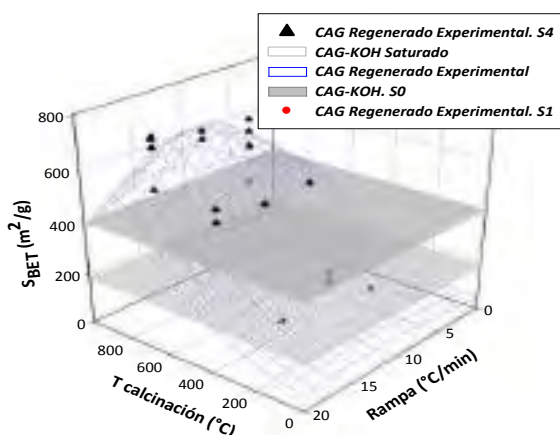


Figura 1. RSM para la regeneración en atmósfera inerte. Figura 2. Comparativa de S<sub>BET</sub> tras la regeneración en ambiente oxidante.

### Referencias

1. C. Easter, J. Witherspoon, R. Voigt, J. Cesca, 3rd IWA Int. Conf. Odour VOCs, Barcelona, Spain (2008).
2. Y. Nagata, Minist. Environ. Gov. Japan (2003) 122–123.
3. R. Lebrero, L. Bouchy, R. Stuetz, R. Muñoz, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 41 (2011) 915–950.
4. M. El Gamal, H.A. Mousa, M.H. El-Naas, R. Zacharia, S. Judd, Sep. Purif. Technol. 197 (2018) 345–359.
5. E. Sabio, E. González, J. González, C. González-García, A. Ramiro, J. Gañan, Carbon N. Y. 42 (2004) 2285–2293.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.105

## Influencia del Fe en el catalizador Ni-Al para la obtención de productos valiosos mediante el procesado acuoso a presión de la glicerina

R. Raso, J. Ruiz, M. Oliva, L. García\*, J. Arauzo

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), Dpto. Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

\*Autor principal: [luciag@unizar.es](mailto:luciag@unizar.es)

### 1. Introducción

Actualmente, la producción de biodiésel conlleva la generación de glicerina como subproducto, por cada 10 toneladas de biodiésel producido se genera alrededor de 1 tonelada de glicerina. La elevada producción de biodiésel produce un exceso de glicerina generando un excedente cuando se consideran sus usos tradicionales. Es por ello que se estudian nuevas alternativas para valorizar la glicerina. El aprovechamiento de la glicerina presenta ventajas, por un lado, los beneficios de su valorización contribuyen a que la producción de biodiésel sea más competitiva y por otro lado se evita la generación de un residuo y su necesario tratamiento<sup>1-3</sup>. En este contexto, se propone la conversión de glicerina en productos químicos, entre ellos puede citarse el 1,2-propanodiol, mediante el Procesado Acuoso a Presión (PAP). PAP es un proceso catalítico que se realiza a presiones moderadas de alrededor de 40 bar y temperaturas bastante bajas, de alrededor de 500 K, lo que permite la producción de gases y líquidos a partir de una materia prima orgánica<sup>3</sup>. Este proceso no necesita de un aporte externo de hidrógeno, por lo que es menos costoso y más seguro que la hidrogenólisis convencional que requiere su aporte.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un catalizador para utilizarlo en el PAP con glicerina, que sea estable en las condiciones de operación establecidas, ya que la estabilidad de un catalizador es muy importante para su aplicación industrial. En estudios previos con catalizadores de Ni, se ha encontrado la formación de nuevas fases en el sólido como, por ejemplo, boehmita en catalizadores Ni-Al por la hidratación del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la formación de carbonatos en catalizadores soportados sobre  $\text{CeO}_2$ <sup>4</sup>. En este trabajo se pretende estudiar el comportamiento del catalizador Ni-Al y ver la influencia de incorporar un 25 % Fe en su estructura.

### 2. Experimental

La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con los catalizadores basados en Ni, Ni-Al (Fe0) y Ni-Al-Fe (Fe25). Éstos se estudiaron en una instalación de laboratorio continua a pequeña escala diseñada y desarrollada por PID Eng & Tech (España). Para la preparación de estos catalizadores se ha empleado el método de co-precipitación cambiando la relación Fe/Al (0 y 25). Tras ello se caracterizaron los catalizadores por diversas técnicas (BET, XRD, TPR y ICP-OES) para obtener una información detallada de los sólidos. Estos catalizadores se probaron durante 3 h en la instalación de PAP utilizando como reactivo una disolución de glicerina en agua con el fin de estudiar el efecto de los catalizadores sobre la conversión de glicerina y la distribución de los productos obtenidos. La corriente de gas fue analizada en línea por un micro-GC, calibrado previamente, equipado con detectores de conductividad térmica (TCD) que permite cuantificar los gases generados. Los productos líquidos obtenidos en los condensadores fueron analizados por un GC, también calibrado previamente, empleando la ionización de llama (FID).

### 3. Resultados y discusión

Los resultados del TPR mostraron que el catalizador Ni-Al-Fe con un 25 % de Fe en relación con Al (Fe25) se reducía a menor temperatura que el catalizador Ni-Al (Fe0). En la Figura 1 se representa los perfiles TPR- $\text{H}_2$



de los distintos sólidos. Por otro lado, se observó que, con la incorporación del Fe, la superficie específica del catalizador disminuyó de 274 a 223 m<sup>2</sup>/g.

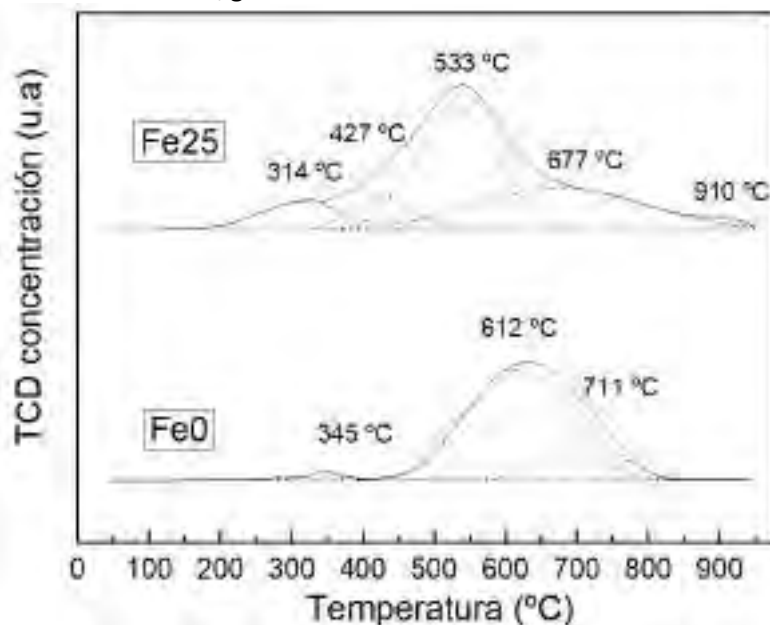


Figura 1. Perfiles TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores frescos

Analizando los resultados tras la reacción, se vio que con presencia de Fe se obtiene más conversión de glicerina y se favorece la producción de líquidos valiosos como el 1,2-propanodiol, producto de interés. Estos resultados son preliminares y requieren un análisis exhaustivo.

#### 4. Conclusiones

La presencia de Fe en el catalizador favorece la conversión de glicerina, obteniendo más conversión de carbono a líquidos, siendo el 1,2-propanodiol el producto líquido con más selectividad. Además, se reducía a menor temperatura que en ausencia de Fe. Sin embargo, presentaba menor superficie específica.

#### 5. Agradecimientos

Los autores quieren expresar su gratitud a AEI / FEDER, UE (proyecto CTQ2017-86893-R) por el apoyo financiero recibido.

#### 6. Referencias

1. X. Luo, X. Ge, Sh. Cui, Y. Li, Bioresource Technology 215 (2016) 144-154.
2. C.H. Zhou, H. Zhao, D. S. Tong, L. M. Wu, W. H. Yu, Science and Engineering 55 (2013) 369-453.
3. J. Remón, J.R. Giménez, A. Valiente, L. García, J. Arauzo, Energy Conversion and Management 110 (2016) 90-112.
4. L. García, A. Valiente, M. Oliva, J. Ruiz, J. Arauzo, International Journal of Hydrogen Energy 43 (2018) 20392-20407.

Córdoba, 24 - 26 junio 2019

P.106

**Estudio de la isomerización de glucosa a fructosa mediante el uso de catalizadores tipo Metal Organic Frameworks.****M. Lara-Serrano<sup>1\*</sup>, S. Morales-delaRosa<sup>1</sup>, J. M. Campos-Martín<sup>1</sup>, V. K. Abdelkader-Fernandez<sup>2</sup>, Salete S. Balula<sup>2</sup>, J. L. G. Fierro<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), Madrid, España<sup>2</sup>LAQV-REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 4169-007 Porto, Portugal

\*m.lara.serrano@csic.es

**1. Introducción**

El 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) es una molécula considerada como plataforma para la obtención de productos químicos a partir de biomasa lignocelulósica<sup>1</sup>. Su obtención puede llevarse a cabo de forma eficiente mediante la deshidratación de fructosa utilizando catalizadores ácidos de tipo Brønsted<sup>2</sup>, sin embargo, la fructosa no es abundante. Mientras que la hexosa más abundante contenida en biomasa lignocelulósica es la glucosa, la producción a 5-HMF es poco eficiente, por esta razón, la transformación de glucosa a fructosa es un paso muy importante en el proceso de obtención de 5-HMF (Fig. 1). Esta reacción está catalizada por centros ácidos de tipo Lewis<sup>3</sup> entre otros. Los MOF (Metal Organic Frameworks) están compuestos por metales coordinados a compuestos orgánicos que forman una estructura tridimensional, los cuales, con un alto estado de oxidación pueden actuar como ácidos de Lewis<sup>4</sup>. En este trabajo se propone el uso de diferentes catalizadores del tipo MOF para la isomerización de la glucosa.

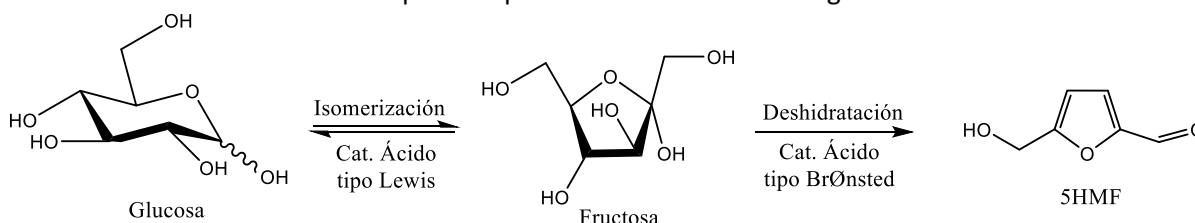


Fig. 1 Esquema de reacción de la Isomerización de Glucosa a Fructosa y posterior formación de 5HMF mediante la deshidratación de Fructosa.

**2. Experimental**

Se han estudiado 4 catalizadores MOF con diferentes cationes y estructura. Se han sintetizado los compuestos MIL-101(Cr) y Cu-BTC de acuerdo con la bibliografía<sup>5-6</sup> y los compuestos MIL-53(Al) y Fe-BTC se adquirieron en Sigma-Aldrich. Los MOF sintetizados se caracterizaron mediante análisis químico, DRX, ATR-IR, SEM y TGA.

La reacción de isomerización se realizó en reactores de tanque agitado en un equipo Mettler Toledo Easy Max<sup>®</sup>. Se utilizó una disolución de glucosa al 1% (0.05g) en 5mL de GVL-10% $\text{H}_2\text{O}$ <sup>7</sup> y se le añaden 0.08g de catalizador. Las reacciones se llevan a cabo a 140 $^\circ\text{C}$  durante diferentes tiempos de reacción y son analizadas mediante cromatografía HPLC en un Agilent 1200, con columna Hi-Plex H de Agilent usando una velocidad de flujo de la fase móvil de 0,6mL/min de una disolución de ácido sulfúrico 0,01mol/L.

**3. Resultados y discusión**

La caracterización de los compuestos preparados mediante análisis químico, DRX, ATR-IR y SEM confirman que los sólidos obtenidos tienen las estructuras MOF esperadas. En la Fig. 2 se relaciona el rendimiento obtenido de fructosa frente al tiempo de reacción para los catalizadores MIL-101(Cr), Cu-BTC, Fe-BTC y MIL-53(Al).

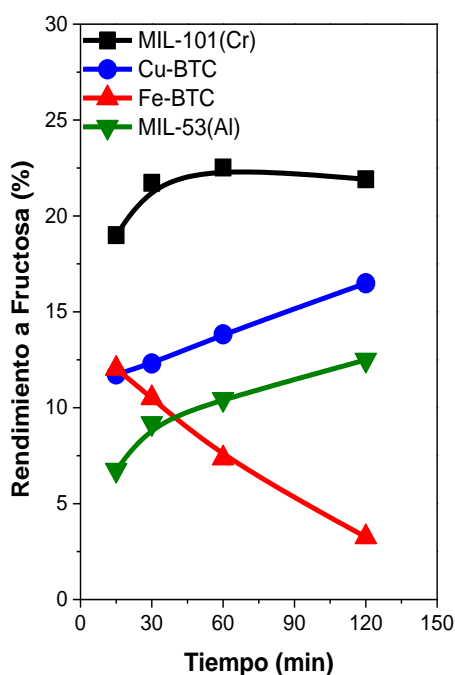


Fig. 2. Gráfica de rendimiento a fructosa respecto al tiempo de reacción para los diferentes catalizadores MOFs.

En todos los catalizadores se observa la formación de fructosa, mientras que en un experimento sin catalizador no se apreció la formación de fructosa. Claramente el catalizador que presenta mayor rendimiento a fructosa es el MIL-101(Cr) alcanzado un valor de un 22% después a 1 hora de reacción, manteniéndose constante para tiempos más largos. Los catalizadores Cu-BTC y MIL-53(Al) muestran un perfil similar de crecimiento constante del rendimiento a fructosa frente al tiempo, aunque con valores menores que con el MIL-101(Cr). El catalizador Fe-BTC, muestra un comportamiento diferente, a tiempos cortos presenta un rendimiento a fructosa del 12%, que va disminuyendo a tiempos mayores, todo parece indicar que este catalizador requiere de tiempos cortos para producir el mayor rendimiento a fructosa en estas condiciones de reacción y que a tiempos mayores la fructosa da lugar a formación de otros compuestos. Estos resultados son compatibles con lo observado en con catalizadores homogéneos descritos en bibliografía en los que las sales de cromo son los compuestos más eficientes en la isomerización de glucosa a fructosa<sup>8</sup>.

#### 4. Conclusiones

Se han sintetizado diferentes catalizadores basados en MOF que presentan una acidez tipo Lewis con diferentes metales. El catalizador MIL-101 (Cr) es el que presenta mejor actividad para la reacción de isomerización de glucosa a fructosa, llegando al 22% de rendimiento en 1 hora y siendo de los datos más altos descritos en bibliografía.<sup>9-10</sup>

#### Referencias

- Karinen, R.; Vilonen, K.; Niemelä, M., Biorefining: Heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem* **2011**, *4* (8), 1002-1016.
- Kuster, B. F. M., 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture. *Starch - Stärke* **1990**, *42* (8), 314-321.
- Gounder, R.; Davis, M. E., Monosaccharide and disaccharide isomerization over Lewis acid sites in hydrophobic and hydrophilic molecular sieves. *J. Catal.* **2013**, *308*, 176-188.
- Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444.
- Ribeiro, S.; Barbosa, A. D. S.; Gomes, A. C.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S., Catalytic oxidative desulfurization systems based on Keggin phosphotungstate and metal-organic framework MIL-101. *Fuel Process. Technol.* **2013**, *116*, 350-357.
- Xu, W.; Li, G.; Li, W.; Zhang, H., Facile room temperature synthesis of metal-organic frameworks from newly synthesized copper/zinc hydroxide and their application in adsorptive desulfurization. *RSC Advances* **2016**, *6* (44), 37530-37534.
- Xin, H.; Zhang, T.; Li, W.; Su, M.; Li, S.; Shao, Q.; Ma, L., Dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural and 5-ethoxymethylfurfural by combining Lewis and Brønsted acid. *RSC Advances* **2017**, *7* (66), 41546-41551.
- Zhao, H.; Holladay, J. E.; Brown, H.; Zhang, Z. C., Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural. *Science* **2007**, *316*, 1597-1600.
- Choudhary, V.; Pinar, A. B.; Lobo, R. F.; Vlachos, D. G.; Sandler, S. I., Comparison of Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for Glucose-to-Fructose Isomerization in Aqueous Media. *ChemSusChem* **2013**, *6* (12), 2369-2376.
- Akiyama, G.; Matsuda, R.; Sato, H.; Kitagawa, S., Catalytic Glucose Isomerization by Porous Coordination Polymers with Open Metal Sites. *Chemistry – An Asian Journal* **2014**, *9* (10), 2772-2777.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.107

## La estructura cristalina de la espinela $MgAl_2O_4$ como condicionante de la actividad de catalizadores $MN/MgAl_2O_4$ (MN: Rh y Pt) en reformado de biogás

Victoria Garcilaso\*, Jose Manuel Córdoba, Miguel Ángel Centeno, Jose Antonio Odriozola

Instituto de Ciencias Materiales, US-CSIC, Sevilla, España

\*[victoriagarcilaso@icmse.csic.es](mailto:victoriagarcilaso@icmse.csic.es)

### 1. Introducción

La reacción de reformado de biogás o comúnmente llamado reformado seco de metano consiste en la reacción equimolar entre  $CH_4$  y  $CO_2$  para dar lugar a  $H_2$  y  $CO$ . Esta reacción catalítica es sensible al tamaño de partícula de la fase metálica siendo este uno de los parámetros más influyentes a la hora de comprender el comportamiento en reacción. Los resultados presentados demuestran la dependencia del tamaño de partícula con el tipo de estructura cristalina de la espinela. En ambos casos Pt o Rh, ambos metales nobles de estructura cristalina FCC, un menor tamaño de partícula da lugar a mayor actividad del sistema catalítico. Según [1] existe una relación exponencial entre el tamaño del clúster y la superficie de exposición del plano [100] con respecto al [111] (es decir, el aumento de tamaño disminuye exponencialmente la relación [100]/[111]). La pérdida de exposición del plano [100] es crítica para comprender los cambios de actividad del catalizador, debido a que este plano presenta una mayor capacidad de adsorción y disociación de ambos reactivos,  $CH_4$  y  $CO_2$  en caso de ambos metales nobles [2,3].

### 2. Experimental

La síntesis de los sistemas consiste, en primer lugar en la molienda de  $\gamma-Al_2O_3$  tipo esferas 1.8/210 Sasol para ser tratada por impregnación húmeda con una solución acuosa de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  de Sigma-Aldrich de forma que el sistema final presente un 28 %p/p de MgO. Una vez secado el soporte 12h a 100°C, se calcina a 900 °C durante 12 o 24 h. Tras la calcinación del soporte, por impregnación húmeda se añade el metal noble usando las soluciones acuosas correspondientes  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$  ó  $Rh(NO_3)_3$  para alcanzar un 2 %p/p de metal noble. Tras secado de 12 h a 100 °C, se vuelve a calcinar durante 8 h a 500 °C.

El tamaño medio de partícula de los sistemas de Rh se ha obtenido midiendo más de 300 partículas en microimágenes de TEM tomadas usando un microscopio PHILIPS CM-200 ( $d_{Rh_{TEM}}$ ). La media de tamaño de cristal de Pt se obtiene aplicando la ecuación de Scherrer ( $d_{Pt_{DRX}}$ ) sobre la reflexión del plano [111] de  $Pt^0$  a 39,8 2Theta. El refinamiento de Rietveld se aplica sobre difractogramas experimentales tomados a 500 s con un ángulo de paso de 0,03 °2Theta. A partir de este análisis se obtiene un valor del parámetro de red de la fase  $MgAl_2O_4$  que se compara con los resultados de los autores [4] permitiendo obtener un valor numérico del grado de inversión de la espinela.

Las reacciones catalíticas se llevan a cabo en el sistema de reacción acoplado Microactivity Reference® usando un reactor tubular de acero. El lecho catalítico consiste en 50 mg de catalizador diluido en cuarzo molido en una proporción 1:6, ambos presentan un tamaño de grano entre 100-200 micras. La velocidad espacial de trabajo son 100 L/ $g_{CAT}$ /h, la mezcla de reacción consiste en  $CH_4/CO_2/N_2$  en una proporción 1/1/0,55. Los valores de conversión que se presentan corresponden a 4 horas en reacción a 750 °C.

### 3. Resultados y discusión

La calcinación del soporte da lugar a la formación de espinela  $MgAl_2O_4$  por difusión de los cationes Mg a la red de la  $Al_2O_3$ . En comparación con una calcinación durante 12h, la calcinación del soporte durante 24 h favorece la formación de una espinela con menor grado de inversión, según indican los cambios en el parámetro de red de la fase espinela. La impregnación de la fase activa en medio ácido y la posterior calcinación da lugar a cambios significativos en la fase espinela que depende además del tiempo de calcinación previo del soporte. En el caso de los sistemas de Rh, se observa un aumento significativo del

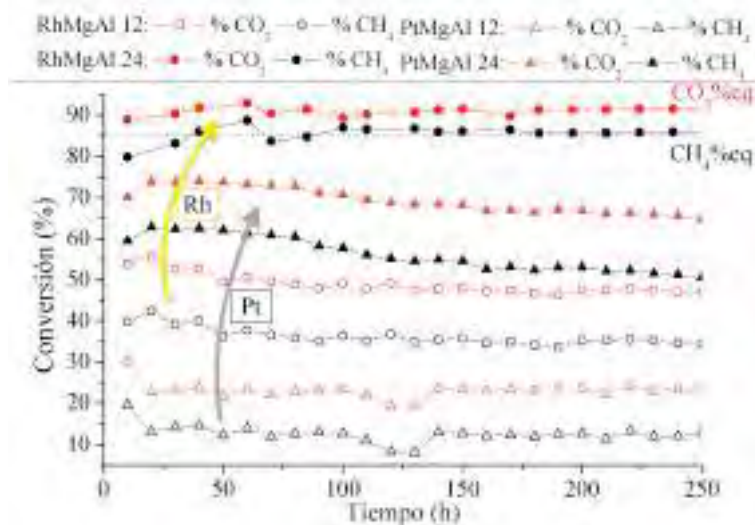
grado de inversión de la espinela que parece ser el responsable de la formación de clústeres de Rh de menor tamaño. En el caso de los catalizadores de Pt la diferencia del tamaño de medio del dominio cristalino es mucho más evidente y contrasta con la baja superficie específica que presenta el sistema catalítico soportado sobre el material calcinado 24 h en comparación con su homólogo calcinado 12 h. La actividad de los sistemas catalíticos refleja estos cambios estructurales presentando grandes diferencias entre los sistemas cuando su soporte esta calcinado durante 24h. Ambos sistemas presentan mayor actividad con la disminución del tamaño medio de partícula. En el caso del Rh llega a alcanzar un tamaño medio ideal dando lugar a un catalizador modelo que alcanza el equilibrio en las condiciones de trabajo a diferencia del resto de sistemas estudiados.

**Tabla 1.** Características de los soportes y catalizadores de Rh y Pt calcinados durante 12 y 24 h

Catalizadores	Propiedades físico-químicas				
	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$MgAl_2O_4$ %p/p	$x^*$	$dRh_{TEM}$ (nm)	$dPt_{DRX}$ (nm)
MgAl12	56	97,0	0,30	-	-
MgAl24	45	94,9	0,20	-	-
RhMgAl12	55	95,3	0,35	2,0	-
RhMgAl24	53	93,5	0,45	0,8	-
PtMgAl12	53	92,0	0,17	-	20
PtMgAl24	12	99,0	0,25	-	9

$x^*$  grado de inversión de la espinela obtenido por comparativa con los resultados de [4] en base a los resultados experimentales obtenidos por el análisis Rietveld

**Figura 1.** Conversión de metano y  $CO_2$  de los 4 sistemas catalíticos durante 4 h en reformado de biogás



#### 4. Conclusiones

A partir de los resultados anteriores se puede inferir que en catalizadores MN/ $MgAl_2O_4$ , MN: Pt y Rh, el tamaño de partícula de la fase metálica es sensible a pequeñas modificaciones en el proceso de síntesis del catalizador, en este caso el tiempo de calcinación del soporte. En este caso se observa que el tiempo de calcinación influye sobre la superficie específica, disminuyéndola pero induce a cambios en la estructura cristalográfica de la fase cristalina predominante, la espinela  $MgAl_2O_4$ . Estudiando en profundidad las modificaciones estructurales y morfológicas del sistema catalítico se puede aclarar que la inversión de la fase espinela determina el comportamiento en reacción por su influencia sobre el tamaño de la fase activa. El grado de inversión de la espinela calcinada 24 h parece estar relacionado al menos relacionado con un menor tamaño de partícula de Rh que resulta en un catalizador modelo más activo y estable para la reacción de reformado de biogás.

#### Referencias

- [1] R. Van Hardeveld, F. Hartog, Surf. Sci. 15 (1969) 189–230.
- [2] B. Wang, L. Song, R. Zhang, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 3714–3722.
- [3] X. Liu, L. Sun, W. Deng, (2018).
- [4] S.T. Murphy, C.A. Gilbert, R. Smith, T.E. Mitchell, R.W. Grimes, Philos. Mag. 90 (2010) 1297–1305.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.108

## Prototipo de fotobiorreactor Twin Layer para el cultivo de microalgas valorizando en forma de biomasa de N y P contaminantes terciarios en aguas residuales

Inmaculada González<sup>1\*</sup>, Pedro Márquez<sup>2</sup>, María Ángeles Martín<sup>2</sup>, José Ángel Siles<sup>2</sup>, Arturo F. Chica<sup>2</sup>, Natalia Herrero<sup>1</sup>, Carlos García<sup>3</sup>, José María Gómez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Biomasa Peninsular, 28002, Madrid, España

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, 14071, Córdoba, España

<sup>3</sup> CEBAS-CSIC, 30100, Murcia, España

\*[igonzalez@bpeninsular.com](mailto:igonzalez@bpeninsular.com)

### 1. Introducción

Las cada vez más exigente regulación de vertidos de aguas residuales (Directiva 91/271/CEE), sobre todo en áreas sensibles, requiere una reducción de nitrógeno (N) y fósforo (P) adicional a la eliminación de nutrientes producida por las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas (aireación prolongada o sistemas Wuhrman de nitrificación-denitrificación). Los tratamientos secundarios, típicamente aplicados en pequeñas y medianas estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), tales como contactores biológicos rotatorios (CBR), eliminan materia orgánica aunque no alcanzan los límites de descarga para áreas sensibles.

En las últimas décadas, se ha desarrollado un amplio rango de tecnologías basadas en las microalgas con el objetivo de dar alternativas a los procesos convencionales de eliminación de nutrientes: lagunas de elevada velocidad de crecimiento de algas son las más empleadas por su bajo mantenimiento. Actualmente, otras tecnologías con microalgas inmovilizadas están ganando atención desde la perspectiva de la recuperación de nutrientes, su valorización como biocombustible, alimentación para el ganado o biofertilizantes. Los fotobiorreactores Twin Layer (TL) se presentan como una avanzada tecnología para el cultivo de microalgas, ofreciendo importantes ventajas en comparación con la tecnología convencional en los procesos de eliminación de nutrientes. Requiere de menos espacio (36-250 L·kg<sup>-1</sup> microalga cultivada seca) en comparación con el sistema en suspensión denominado "raceway ponds" (2000-2850 L·kg<sup>-1</sup> microalga cultivada seca), e incrementa la productividad de las microalgas (0,15-0,30 kg peso seco·L<sup>-1</sup> en "raceway ponds" frente a 0,35-0,50 g peso seco·L<sup>-1</sup> en un biorreactor con un avanzado sustrato poroso)<sup>1</sup>. Además, la luz es absorbida mucho más eficientemente por las microalgas y los tiempos de residencia se hacen más cortos<sup>2</sup>.

El sistema de fotobiorreactores TL se ha utilizado con el objetivo de demostrar la viabilidad del sistema para la eliminación de P y N a partir de aguas residuales como tratamiento terciario de zonas sensibles y EDAR de pequeño tamaño. La biomasa (algas) generada se ha valorizado como componente de biofertilizantes, contribuyendo a cerrar el ciclo de valorización de ambos nutrientes.

### 2. Experimental

El sistema TL prototipo está compuesto por dos capas externas microporosas y ultrafinas, donde las microalgas se inmovilizan por autoadhesión, y una capa interna macroporosa a través de la cual se distribuye el agua residual, procedente del tratamiento secundario, desde el interior hasta las caras externas donde se encuentran soportadas las microalgas. Se instaló como tratamiento terciario en una EDAR de la provincia de Córdoba (España), que da servicio a 4100 habitantes y cuyo efluente descarga en una zona sensible.

El prototipo TL trató 6 m<sup>3</sup> por día de agua del tratamiento secundario (constituido por dos CBR para la eliminación de materia orgánica). Se instaló un filtro de arena para eliminar los sólidos de mayor tamaño, y

un segundo filtro para eliminar partículas mayores de 5  $\mu\text{m}$ , con el objetivo de que no se obturase el sistema de distribución de agua. Para controlar y mantener condiciones estables de humedad y temperatura, el prototipo se instaló dentro de un invernadero de policarbonato reforzado, con una estructura de soporte de metal, una estación meteorológica y una ventana cenital, con unidad de control.

Una especie de microalga (*Scenedesmus sp.*) fue seleccionada como inóculo para el prototipo TL dada su elevada tasa de crecimiento  $12,2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ , y su capacidad de captación de nutrientes. Los módulos fueron inoculados con  $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  de microalgas. El cosechado de la biomasa se realizó manualmente sin necesidad de deshidratación mecánica (ej. centrifugación).

Las algas liofilizadas se utilizaron como componente de biofertilizantes de formulación sólida (junto con biochar y compost vegetal). Los ensayos agronómicos se realizaron a escala laboratorio e invernadero en cultivos de cebada (*Hordeum vulgare ssp.*) y centeno (*Lolium perenne L. ssp.*) en el CEBAS-CSIC (Murcia, España).

### 3. Resultados y discusión

Los test realizados mostraron porcentajes de eliminación de nitrógeno comprendidos entre el 46 y 68 % (cerca del 98 % en el caso del  $\text{N-NH}_4^+$ ) y entre el 28 y 58 % en el caso del fósforo  $\text{P-PO}_4^{3-}$ . Potencialmente, la eliminación de estos nutrientes del agua residual podría haber sido más elevada si se hubieran optimizado la temperatura y humedad de las láminas del prototipo. Adicionalmente, se ha demostrado que otra variable a optimizar es la higroscopicidad del material soporte de las microalgas; de ello depende la correcta distribución del influente a través de la biomasa inmovilizada.

Con respecto a la posible valorización de las microalgas liofilizadas como componentes de los fertilizantes de origen biológico, su contenido de nutrientes es de 8,5% N (más de 40% de proteína), 2,0% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 1,5% de  $\text{K}_2\text{O}$ , alta actividad enzimática, niveles muy bajos de metales pesados (menos de  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de Cd, Hg, Cr, Ni y Pb,  $79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de Zn y  $20,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de Cu), y no hay presencia patógena detectable. En la formulación de fertilizantes de base biológica en estado sólido, la concentración de microalgas resultó ser de gran importancia. Las proporciones en mezclas de más del 2% de las microalgas provocaron efectos negativos en el centeno y la cebada. Teniendo en cuenta la futura reglamentación sobre fertilizantes<sup>3</sup>, las formulaciones de estado sólido de las microalgas podrían clasificarse como "Categoría funcional del producto PFC 7: Mezcla de productos fertilizantes". Además, los extractos líquidos de microalgas presentaron un alto potencial bioestimulante en concentraciones muy bajas (diluciones de 1/100 a 1/200). Sin embargo, incluso si las microalgas cumplen con los requisitos de la categoría "PFC 6: Bioestimulantes de plantas", debe tenerse en cuenta que no se pueden usar productos químicos durante el proceso de extracción, tal como se especifica en la Categoría de material del componente, CMC 2 - No procesado o Plantas procesadas mecánicamente, partes de plantas de extractos de plantas, siguiendo la "Propuesta de regulación de fertilizantes" citada anteriormente.

### 4. Conclusiones

Se ha conseguido la valorización de dos elementos, N y P, contaminantes en aguas residuales regulados en zonas sensibles de vertido. Aun sin optimizar las condiciones de un prototipo de fotobiorreactor TL, los porcentajes de eliminación de nitrógeno y fósforo de las aguas residuales son muy prometedores.

Se ha catalogado como viable la aplicación de la biomasa algal, generada en el tratamiento terciario de aguas residuales de pequeñas y medianas poblaciones, en la composición de biofertilizantes, siendo la adición de dosis muy bajas en la formulación de las enmiendas orgánicas suficiente para producir la bioestimulación del crecimiento de plantas.

### Referencias

1. B. Podola, T. Li, M. Melkonian, Trends in biotechnology 35(2) (2017) 121-132.
2. L.K. Schultze, M.V. Simon, T. Li, D. Langenbach, B. Podola, M. Melkonian, Algal research 8 (2015) 37-44.
3. Proposal COM/2016/0157 final - 2016/084 (COD), for regulation on the making available on the market of CE marked fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.109

## Actividad de catalizadores Ni-Cu soportados sobre hidroxiapatita de origen natural para la reacción de Water-Gas Shift en condiciones de mezcla ideal

U. Iriarte-Velasco<sup>1\*</sup>, R. Bravo<sup>1</sup>, Z. Boukha<sup>2</sup>, J.L. Ayastuy<sup>2</sup>, M.A. Gutiérrez-Ortiz<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Depto. de Ingeniería Química, Fac. de Farmacia, UPV-EHU, Vitoria-Gasteiz (Araba), España

<sup>2</sup> Depto. de Ingeniería Química, Fac. de Ciencia y Tecnología, UPV-EHU, Leioa (Bizkaia), España

\* [unai.iriarte@ehu.eus](mailto:unai.iriarte@ehu.eus)

### 1. Introducción

El reformado de hidrocarburos es una de los procesos más empleados para la producción de hidrógeno con pureza suficiente para ser utilizadas por las pilas de combustible PEM. En el proceso debe haber una etapa intermedia, denominada Water-Gas Shift (WGS), en el que se reduce el contenido de CO de las corrientes ricas de H<sub>2</sub> provenientes del reformador (Ahmad et al., 2014). En un trabajo anterior (Iriarte-Velasco et al., 2018) se concluyó que la hidroxiapatita natural, obtenida por calcinación de huesos de animales, era un soporte catalítico eficiente para la reacción WGS de alta temperatura (400 °C). En este trabajo se presentan los resultados de actividad en la reacción WGS en condiciones de mezcla ideal de catalizadores de níquel y cobre soportados en hidroxiapatita natural, residuo agro-industrial de fácil disponibilidad. El desempeño de los catalizadores se discute en relación con los resultados de caracterización físico-química realizada.

### 2. Experimental

El soporte, hidroxiapatita natural derivada de huesos de animal, se preparó calcinando trozos de hueso de cerdo, previamente tamizados en trozos de 2-5 cm, en flujo de aire a 500 °C. El sólido obtenido (HAp) se tamizó para obtener partículas de tamaño 0,09-0,25 mm. Se preparó una serie de catalizadores monometálicos y bimetálicos Cu-Ni/HAp variando el contenido total de los metales y la relación en peso de níquel a cobre ((xNi<sub>y</sub>Cu)/HAp, donde x e y indican los contenidos nominales en % de peso de Ni y Cu, respectivamente). El método de incorporación de los metales fue la impregnación a humedad incipiente (coimpregnación en los catalizadores bimetálicos). Posteriormente, se secaron durante 12 h a 110 °C y finalmente se calcinaron a 450 °C durante 2 h (con rampa de 10 °C/min, en flujo de aire 120 mL/min).

El contenido real de los metales se evaluó por ICP-AES. La caracterización de los sólidos comprende el análisis textural por fisisorción de nitrógeno; la difracción de rayos X (XRD), tanto para las muestras calcinadas como reducidas; el estudio de la reducibilidad mediante la reducción a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR); la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de las muestras calcinadas; la espectroscopía DRS-UV-vis de las muestras calcinadas; y la quimisorción de hidrógeno.

La actividad catalítica fue evaluada en un reactor tubular de lecho fijo, a presión atmosférica, con una alimentación cuya composición fue: CO/H<sub>2</sub>O/He (en vol.%): 1/2/97, representativa de una mezcla ideal para WGS. El flujo total fue 200 mL/min (GHSV=12000 h<sup>-1</sup>).

### 3. Resultados y discusión

La conversión de CO (X<sub>CO</sub>) y los rendimientos a H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (Y<sub>i</sub>) se calcularon de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$X_{CO} (\%) = 100 \times \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}}$$

$$Y_i (\%) = 100 \times \frac{[i]_{out}}{[CO]_{in}}$$



El área específica de los sólidos preparados varió entre 39 y 46 m<sup>2</sup>/g (en comparación con 63 m<sup>2</sup>/g de HAp). En general, el área específica decreció con la carga de metal incorporado, aunque el volumen de poros no disminuyó. Los datos de XPS indicaron un déficit de iones Ca<sup>2+</sup> en la superficie de los catalizadores soportados en HAp. En los espectros XRD de la muestra 10Cu/HAp se apreciaron picos característicos de la fase Ca<sub>19</sub>Cu<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>14</sub>. Estos resultados de XPS y XRD apuntaron a la existencia de iones Cu<sup>2+</sup> que se incorporaron a la estructura de HAp.

La reducibilidad de los catalizadores fue estudiada por H<sub>2</sub>-TPR. Se concluyó que, en las muestras bimetalicas, las temperaturas de reducción de las especies de cobre y de níquel se desplazaron a temperaturas intermedias en comparación con las muestras monometálicas de Cu y Ni. Este hecho indicaría la formación de una aleación Cu-Ni, que mostró una reducibilidad intermedia en comparación con los dos componentes por separado.

En la Figura 1 se muestra el desempeño en la reacción WGS, con alimentación libre de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, de los catalizadores estudiados. El catalizador monometálico 10Ni/HAp alcanzó una conversión del 50% CO a 308 °C, y del 95% a 400 °C. Al incorporar el cobre, la actividad comenzó a temperaturas más elevadas, a 275 °C, en comparación con el catalizador monometálico de Ni (conversiones del 50% de CO a 364 °C y 382 °C, para 7.5Ni2.5Cu/HAp y 2.5Ni2.5Cu/HAp, respectivamente). Este comportamiento estaría relacionado con la formación de aleación Ni-Cu en los catalizadores bimetalicos, de reducibilidad intermedia, en comparación con los monometálicos. Las conversiones máximas con 7.5Ni2.5Cu/HAp y 2.5Ni2.5Cu/HAp fueron 88% y 68%, respectivamente. Aunque el catalizador 10Ni/HAp alcanzó la mayor conversión de CO, el rendimiento a hidrógeno por encima de 300 °C, progresivamente decayó con la temperatura (Y<sub>H2</sub>=66% a 450 °C). Es más, aumentó la producción de metano, lo que sugiere que el hidrógeno se consumió en las reacciones de metanación. Por el contrario, el catalizador 7.5Ni2.5Cu/HA mostró una selectividad a H<sub>2</sub> muy estable en todo el intervalo de temperatura (92-95%, no mostrado). Este comportamiento indicaría que, tras dopar con cobre, la metanación quedó fuertemente disminuida (rendimiento a metano prácticamente nulo).

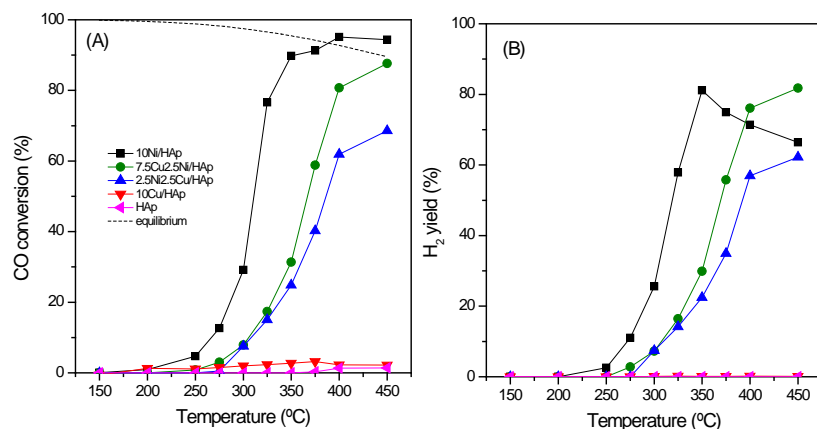


Figura 1. WGS performance

#### 4. Conclusiones

La actividad WGS en el rango 350-450 °C de los catalizadores Ni/Cu soportados sobre hidroxapatita natural es comparable a aquellos con soportes tradicionales. El dopaje con Cu aumentó notablemente la selectividad y rendimiento a hidrógeno, que se explicó por la formación de aleaciones Ni-Cu.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero proporcionado por el Gobierno Vasco (38-2018-00038) y al soporte técnico de SGiker (UPV/EHU).

#### Referencias

- Ahmad, M., Moon, D.H., Vithanage, M., Koutsospyros, A., Lee, S.S., Yang, J.E., Lee, S.E., Jeon, C., Ok, Y.S., J. Chem. Technol. Biot. 89 (2014), 150-157.
- Iriarte-Velasco, U., Ayastuy, J.L., Boukha, Z., Bravo, R., Gutierrez-Ortiz, M.A, Renewable Energy. 115 (2018) 641-648.



Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.110

## Hidrodechloración catalítica de cloroformo a olefinas con catalizadores de Pd soportado sobre carbones obtenidos mediante activación química de lignina

C. Fernandez-Ruiz<sup>1,\*</sup>, S. Liu<sup>1</sup>, J. Bedia<sup>1</sup>, S. Andreoli<sup>2</sup>, S. Eser<sup>2</sup>, J.J. Rodriguez<sup>1</sup>, L.M. Gómez-Sainero<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

<sup>2</sup>EMS Energy Institute and Department of Energy and Mineral Engineering, Penn State University, Pensilvania, EEUU

\*Autor principal: carlos.fernandezruiz@uam.es

### 1. Introducción

Las olefinas son compuestos químicos ampliamente demandados en la industria petroquímica, debido a su uso en diversos procesos de síntesis como intermedios de reacción. Generalmente, se sintetizan mediante procesos de craqueo y reformado de materias primas procedentes de fuentes fósiles, lo que requiere condiciones de operación muy exigentes: altas temperatura y presión, y por tanto, un consumo de energía muy elevado<sup>1</sup>. Recientemente, se han planteado diferentes alternativas con la intención de sustituir esta tecnología, entre las cuales se encuentra la hidrodechloración catalítica selectiva (HDC) de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Los COVs son compuestos peligrosos y dañinos para el medioambiente, ya que contribuyen al cambio climático y a la destrucción de la capa de ozono. La HDC de estos compuestos podría permitir, empleando catalizadores adecuados, obtener altas selectividades a olefinas de alto valor industrial, como lo son el etileno y el propileno. Estudios recientes en el ámbito de la eliminación de los COVs han demostrado que los catalizadores de Pd sobre carbones activos son una de las alternativas más prometedoras<sup>2</sup>.

### 2. Experimental

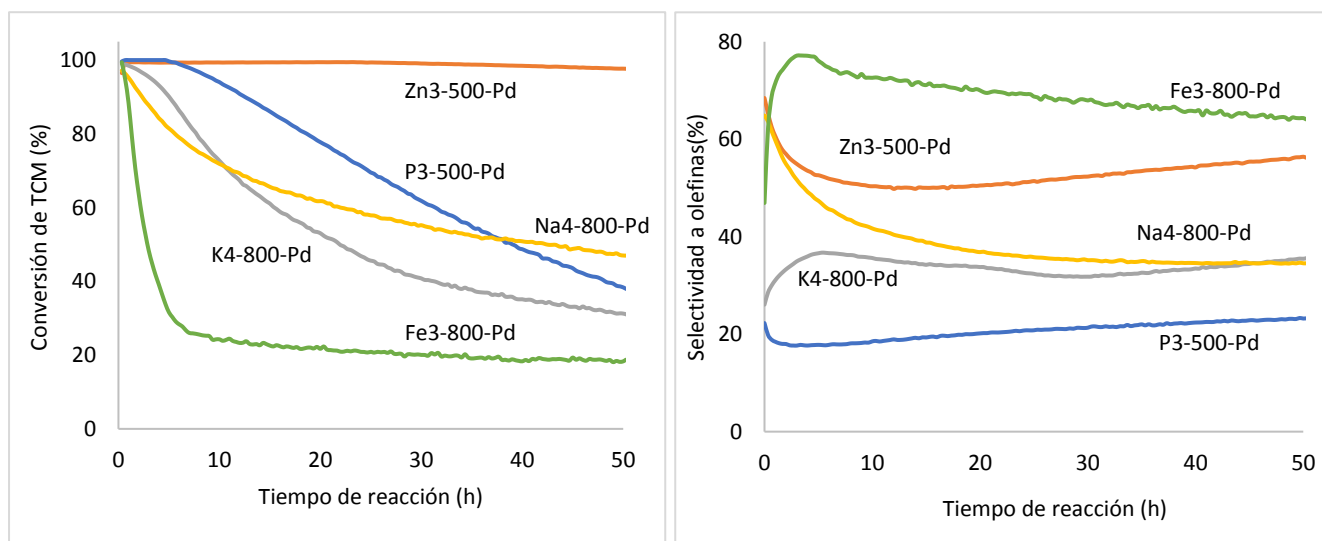
En este trabajo se han sintetizado cinco carbones activos como soportes mediante activación química de lignina con diferentes agentes activantes: ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NaOH y KOH. El proceso de activación se inició con la impregnación de la lignina con los diferentes agentes (en proporciones másicas de 3:1 y 4:1), seguida de carbonización en atmosfera inerte a temperaturas de 500 y 800 °C dependiendo del agente activante, y finalmente, una etapa de lavado ácido. Los carbones sintetizados fueron posteriormente impregnados mediante humedad incipiente con Pd (1% en peso). Los catalizadores se denotaron como: Zn3-500-Pd, P3-500-Pd, Fe3-800-Pd, Na4-800-Pd y K4-800-Pd, representado la primera cifra la proporción másica y la segunda la temperatura de activación. Los catalizadores se ensayaron en la HDC de triclorometano (TCM) en fase gas en un reactor de cuarzo de lecho fijo, previa activación y reducción del catalizador a 300 °C durante 2 horas en atmósfera de hidrógeno. Las condiciones de reacción empleadas fueron: concentración inicial de TCM de 1000 ppm, relación molar de H<sub>2</sub>/TCM 50:1, tiempo espacial de 0.2 kg h mol<sup>-1</sup> y una temperatura de reacción de 300 °C.

### 3. Resultados y discusión

Los cinco catalizadores preparados se mostraron muy activos en la HDC de TCM, obteniéndose con todos ellos conversión completa de TCM al tiempo inicial. Sin embargo, presentaron diferencias significativas en términos de selectividad a olefinas y estabilidad con el tiempo de reacción. El catalizador más estable fue el Zn3-500-Pd, que mantuvo constante una conversión prácticamente completa (98.9%) durante más de 50 horas de operación (Figura 1). Por otro lado, el catalizador Fe3-800-Pd mostró una desactivación muy acusada en las primeras horas de reacción, disminuyendo desde 95 % hasta un 20 % después de 18 horas. Na4-800-Pd y K4-800-Pd mostraron una desactivación más moderada al final del experimento (33 y 48%

respectivamente), al igual que P3-500-Pd, si bien en este caso la pérdida de actividad fue más lineal, disminuyendo su conversión hasta un 38 %. La desactivación de estos catalizadores parece estar relacionada con la quimisorción de compuestos organoclorados en los centros activos, debido al alto contenido de cloro orgánico observado mediante XPS en los catalizadores desactivados (sobre todo en Na4-800-Pd y K4-800-Pd). La adsorción de estas especies parece estar favorecida por la alta concentración de grupos superficiales que presentan estos catalizadores. La elevada acidez superficial del catalizador P3-500-Pd promueve a su vez en este caso la formación de depósitos carbonosos. La excelente estabilidad del catalizador Zn3-500-Pd se puede atribuir a la baja concentración de grupos superficiales y al pequeño tamaño de partícula del Pd en este catalizador (2,7 nm), que sufre una re-dispersión durante el transcurso de la reacción. Por el contrario, la acusada desactivación de Fe3-800-Pd se puede atribuir a la sinterización de las partículas metálicas y a la posible modificación del centro activo durante el transcurso de la reacción.

En la Figura 2 se representa la evolución de la selectividad a olefinas obtenida con todos los catalizadores frente al tiempo de reacción. Como se puede observar, la selectividad a los productos de interés (etileno y propileno principalmente) se mantuvo bastante constante a lo largo del tiempo de reacción, tras un periodo inicial de reajuste. La selectividad a olefinas a las 50 h de operación siguió el orden: Fe3-800-Pd > Zn3-500-Pd > K4-800-Pd ≈ Na4-800-Pd > P3-500-Pd. Fe3-800-Pd y Zn3-500-Pd mostraron una elevada selectividad a los productos de interés, aunque la alta estabilidad en términos de conversión de Zn3-500-Pd le hace destacar como el catalizador más adecuado para este proceso catalítico.



Figuras 1 y 2. Conversión de TCM y selectividad a olefinas ( $C_2H_4$  y  $C_3H_6$  principalmente) en la reacción de HDC de TCM con los diferentes catalizadores (50 horas de reacción a 300 °C).

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores preparados mostraron alta actividad en la reacción de HDC de TCM y selectividad a olefinas, con valores que oscilan entre el 20 y el 70% después de 50 h de reacción. Zn3-500-Pd presenta los mejores resultados con una selectividad a olefinas en torno al 60% y una excelente estabilidad. Las diferencias observadas en el comportamiento de los catalizadores derivan de su diferente química superficial.

#### Referencias

1. Darvishi A., Davand R., Khorasheh F. & Fattahi M. *Chinese J. Chem. Eng.* 24 (2016) 612–622.
2. Fernandez-Ruiz C., Bedia J., Bonal P., Rodriguez J.J. & Gomez-Sainero L.M. *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 3926–3935.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.111

## Uso de glicerol obtenido biocatalíticamente a partir de aceite de coco en la acetalización catalítica de furfural para la obtención de aditivos de combustibles.

Federico Guerrero-Ruiz<sup>1</sup>, Anton Dafinov<sup>1</sup>, Edison Yara<sup>2</sup>, Mercè Torres<sup>2</sup>, Pilar Salagre<sup>1\*</sup>, Yolanda Cesteros<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Física e Inorgánica, Universidad Rovira i Virgili, Tarragona, España

<sup>2</sup> Centro DBA, Universidad de Lleida, Lleida, España

\*Autor principal: pilar.salagre@urv.cat

### 1. Introducción

El desarrollo de tecnologías para la producción de energía y compuestos químicos a partir de materias primas renovables alternativas al petróleo ha llevado a una rápida valorización de la biomasa. El furfural es un producto versátil que se obtiene a partir de biomasa rica en pentosas, constituyendo un intermedio clave en la obtención de productos químicos. Por otra parte, el glicerol se obtiene como subproducto en reacciones de transesterificación de aceites con alcoholes, como en la fabricación de biodiesel, conteniendo normalmente impurezas y agua que dificultan su posterior transformación en productos de valor añadido.<sup>1</sup> La acetalización de furfural con glicerol para la obtención de 1,3-dioxalano y 1,3-dioxano resulta interesante ya que estos compuestos pueden utilizarse como aditivos oxigenados de biodiesel ya que mejoran sus propiedades físicas reduciendo la emisión de gases contaminantes.<sup>2</sup>

El objetivo de este trabajo es comparar la utilización de glicerol comercial y glicerol no comercial, obtenido como subproducto a partir de la transesterificación enzimática del aceite de coco, como reactivos en la reacción de acetalización de furfural para la obtención de 1,3-dioxalano y 1,3-dioxano (Figura 1) utilizando catalizadores ácidos tipo silicoaluminofosfato SAPO5 y SAPO34 que a su vez han sido preparados mediante calentamiento convencional o microondas.

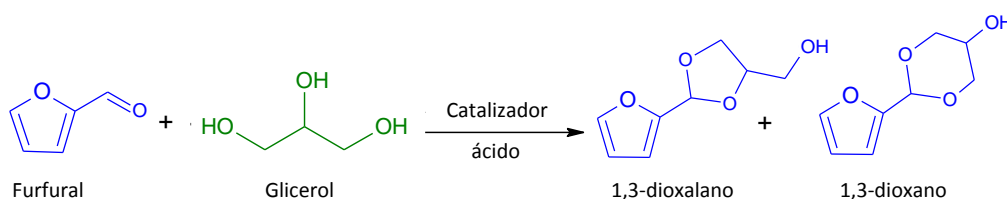


Figura 1. Esquema general de la reacción

### 2. Experimental

Para la preparación de SAPO 5 (Si/Al = 0.21) se mezclaron isopropóxido de aluminio, ácido fosfórico, trietilamina, sílica y agua para obtener un gel de composición: 1.0 Al: 1.0 P: 0.8 TEA: 50 H<sub>2</sub>O: 0.15 Si.<sup>3</sup> El gel se calentó en un reactor autoclave de Teflón en una estufa a 180°C durante 24 h (S5) o en microondas a 180°C durante 2 h (S5MW). Para la preparación de SAPO 34 (Si/Al = 0.16) se mezclaron isopropóxido de aluminio, hidróxido de trietilamonio, ácido fosfórico, fumed sílica y agua para la obtención de un gel de composición: 1.0 Al: 1.0 P: 1 TEAOH: 65 H<sub>2</sub>O: 0.15 Si,<sup>3</sup> que se calentó en un reactor autoclave de Teflón en una estufa a 180°C durante 48 h (S34) o en microondas a 180°C durante 8 h (S34MW). Las muestras fueron centrifugadas, y lavadas con agua y acetona y secadas. Por ultimo, se calcinaron en aire a 550°C durante 16 h. Los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de Rayos X (XRD), fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor batch a 150 °C durante 45 min, en flujo de N<sub>2</sub>, relación furfural/glicerol de 1:1, y 5 % peso de catalizador. Los productos de

reacción se analizaron mediante cromatografía de gases. El glicerol no comercial se obtuvo a partir de la transesterificación del aceite de coco con etanol utilizando como biocatalizador la lipasa B de la *Candida antarctica* inmovilizada en una resina acrílica (Novozym® 435) (10 % peso). El biocatalizador se separó de productos y reactivos utilizando un filtro de nylon de 50 micras. El glicerol se separó de los ésteres mediante decantación y centrifugación, siendo completamente transparente.

### 3. Resultados y discusión

XRD permitió confirmar la presencia de la fase cristalina de SAPO-5 y SAPO-34, respectivamente, observándose una menor cristalinidad para las muestras cristalizadas en microondas, especialmente para la SAPO-34, debido probablemente al menor tiempo de cristalización utilizado (Figura 2).

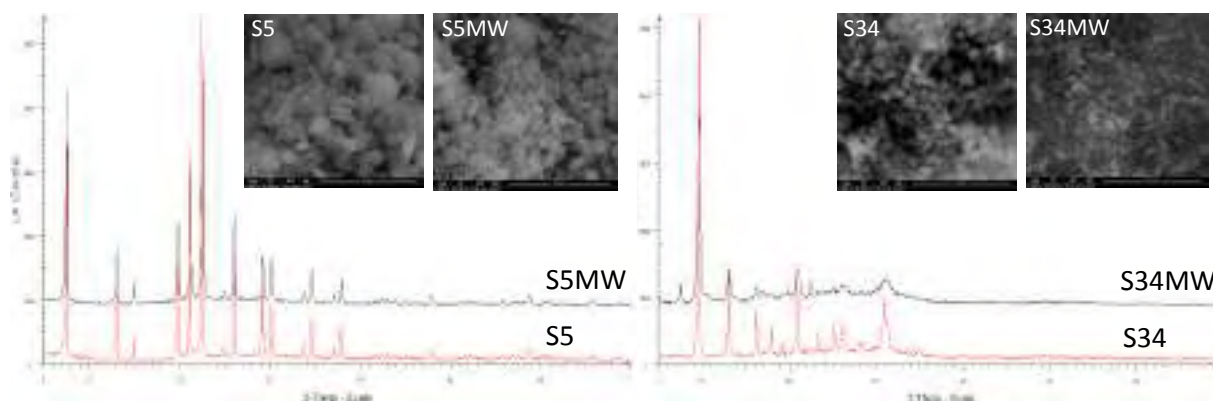


Figura 2. Difractogramas y micrografías de los catalizadores SAPO preparados.

Todos los catalizadores se mostraron activos y altamente selectivos a los productos de interés con conversiones algo menores para los catalizadores preparados con microondas (Figura 3). Cuando se utilizó glicerol no comercial los resultados catalíticos fueron similares a los obtenidos con glicerol comercial.

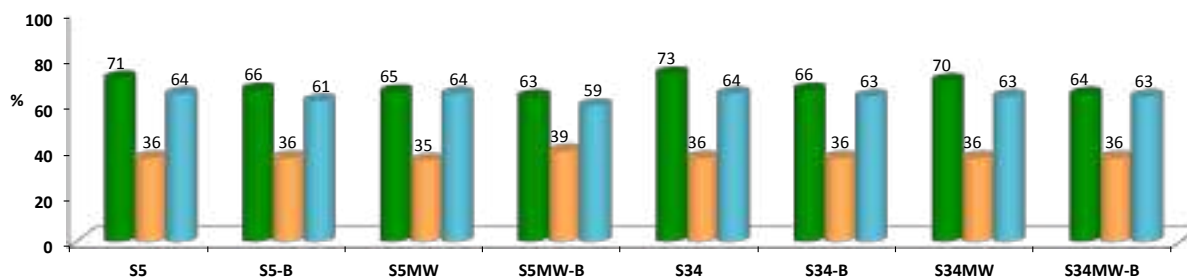


Figura 3. Resultados catalíticos: conversión (verde), selectividad a dioxalano (naranja) y a dioxano (azul). -B: glicerol no comercial

### 4. Conclusiones

La utilización de glicerol de alta calidad no comercial obtenido a partir de un proceso biocatalítico así como el uso de microondas para la preparación de catalizadores en menor tiempo, con el correspondiente ahorro energético, constituyen procesos de Química Verde. El uso de glicerol no comercial en la acetalización catalítica de furfural dio lugar a resultados comparables a los obtenidos con glicerol comercial debido a su elevada pureza.

### Referencias

1. C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, J. A. Carvalho Jr. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 27 (2013) 475-493.
2. A.R. Trifoi, P.S. Agachi, T. Pap, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 62 (2016) 804-814.
3. S. H. Newland, W. Sinkler, T. Mezza, S. R. Bare, M. Carravetta, I. M. Haies, A. Levy, S. Keenan, R. Raja *ACS Catal.* 5 (2015) 6587-6593.

**Agradecimientos** — Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España y de fondos FEDER (CTQ2015-70982-C1-3-R y CTQ2015-70982-C3-3-R).

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.112

## Catalizadores de Ru soportado para la valorización de celulosa y derivados de la biomasa

J.R. Balaguer-Valero, I. Pérez-Sánchez, F.Z. Azar, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez\*

<sup>1</sup>Dpto. de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales-IUMA, Universidad de Alicante, Alicante, España

\*Autor principal: [mcroman@ua.es](mailto:mcroman@ua.es)

### 1. Introducción

Los catalizadores de Ru han mostrado ser efectivos para llevar a cabo la reacción de hidrogenación hidrolítica de celulosa [1-3]. En general, se trata de catalizadores bifuncionales los cuales contienen grupos ácidos que catalizan el proceso de hidrólisis y nanopartículas metálicas responsables de la hidrogenación de los productos de hidrólisis. La acidez del catalizador bifuncional suele encontrarse en el material que se emplea para soportar las partículas metálicas. En estudios previos de nuestro grupo, se han empleado materiales de carbón funcionalizados con grupos oxigenados de carácter ácido para esta aplicación con buenos resultados previos [1,3]. En el presente trabajo, se amplía el estudio tanto al tipo de catalizadores, puesto que se incluye la titania como soporte, como a la reacción estudiada, puesto que los catalizadores preparados también se han probado en la reacción de hidrogenación de ácido levulínico (producto principal de la hidrólisis ácida de la biomasa) [4,5].

### 2. Experimental

Los catalizadores objeto de estudio se han preparado por impregnación de los correspondientes soportes (el carbón activado comercial SA-30 de MeadWestvaco (al que denominamos SA), la titania comercial P25 de Degussa y una titania sintetizada en nuestro laboratorio mediante el método sol-gel, TiO<sub>2</sub>sg) con disolución acuosa de RuCl<sub>3</sub> para obtener catalizadores con 1 y 5 % de Ru en peso (nominal).

Los catalizadores se han caracterizado por adsorción física de N<sub>2</sub>, DTP, RTP, DRX y TEM. Se ha empleado la celulosa microcristalina Avicel tras ser sometida a un tratamiento de molienda en molino de bolas (relación en peso bolas de ágata/celulosa de 3) durante 7h. La reacción de hidrogenación hidrolítica se lleva a cabo en las siguientes condiciones: 500 mg de celulosa, 125 mg de catalizador, 25 ml de agua, 190 °C, 50 bar H<sub>2</sub> durante 3 h. En el test de hidrogenación de ácido levulínico se han empleado las mismas cantidades de sustrato, catalizador y disolvente y la misma temperatura, pero 10 bar H<sub>2</sub> y 2h. Previo a su uso, los catalizadores han sido reducidos (250 °C, 4h, flujo de H<sub>2</sub>). La conversión de celulosa se ha determinado por pesada, mientras que la conversión de ácido levulínico y el análisis de productos se han determinado mediante HPLC. En ambas reacciones se han realizado experimentos "blanco" en las mismas condiciones.

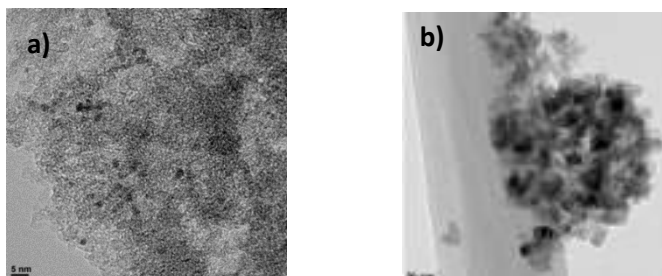
### 3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los principales parámetros que resumen las propiedades texturales de los tres soportes. Como puede observarse, se dispone de materiales con importantes diferencias en sus propiedades texturales, siendo la superficie específica del carbón SA muy superior a la de las de las dos titanias.

El análisis mediante TEM de los catalizadores preparados muestra que en el catalizador preparado con el material de carbón se ha logrado obtener una dispersión de las nanopartículas de Ru notablemente mayor que sobre la titania (Figura 1), lo que está de acuerdo con su mayor porosidad (Tabla 1).

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los materiales empleados como soporte de catalizadores.

Soporte	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	V micro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	V meso ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Carbón SA	1464	0.74	0.73
Titania P25	55	0.02	0.07
TiO <sub>2</sub> sg	96	0.04	0.13

**Figura 1.** Imágenes TEM de los catalizadores: a) Ru/SA y b) Ru/TiO<sub>2</sub>sg

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenación hidrolítica de celulosa empleando los catalizadores Ru/SA y Ru/TiO<sub>2</sub>sg. También se incluyen, como referencia, los resultados obtenidos en un experimento blanco y empleando los soportes SA y TiO<sub>2</sub>sg. En cada caso se presentan datos de conversión y rendimiento a los productos principales.

**Tabla 2.** Conversión de celulosa y rendimiento a los productos principales (los catalizadores de Ru tienen 1wt% nominal).

Catalizador	Conversión (%)	Rendimiento (%)			
		Glucosa	HMF*	Sorbitol	Manitol
-	35	13	10	-	-
SA	47	24	16	-	-
TiO <sub>2</sub> sg	47	14	11	3	1
Ru/SA	52	-	-	48	-
Ru/TiO <sub>2</sub> sg	55	-	1	38	3

\* Hidroximetilfurfural

Los catalizadores de Ru soportados, tanto en SA como en TiO<sub>2</sub>sg, dan lugar a elevados valores de conversión de celulosa y rendimiento a sorbitol. Esto indica que ni el área superficial del soporte ni la dispersión de las partículas de Ru presentan, en las condiciones de reacción empleadas, un papel determinante. El efecto de estos parámetros en la hidrogenación de ácido levulínico se encuentra en estudio.

#### 4. Conclusiones

Los catalizadores de Ru soportado tanto en carbón activado como en titania proporcionan una buena conversión de celulosa, superior al 50%, y un elevado rendimiento a sorbitol, el cual es mayor en el caso de emplear el catalizador Ru/SA.

Los autores agradecen la financiación económica a los proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades) y VIGROB-136 (UA).

#### Referencias

- M.D. García-Adsuar, Catalizadores bifuncionales para la hidrogenación hidrolítica de la celulosa, Tesis doctoral, Universidad de Alicante, 2017.
- L.S. Ribeiro, J.J. Delgado, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, Appl. Catal. B Environ. 217 (2017) 265–274.
- M.D. Adsuar-García, J. Flores-Lasluisa, F.-Z. Azar, M. C. Román-Martínez, Catalysts 8 (2018) 572.
- J.J. Bozell, L. Moens, D.C. Elliott, Y. Wang, G.G. Neuenschwander, S.W. Fitzpatrick, R.J. Bilski, J.L. Jarnefeld, Resources, Conservation and Recycling 28 (2000) 227-239.
- A. Morone, M. Apte, R.A. Pandey, Renewable and Sustainable Energy Reviews 51 (2015) 548-565.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.113

## Valorización de grafito procedente de baterías gastadas como ánodo de celdas Li-ion de alto voltaje

Lucía Barbosa<sup>1\*</sup>, Fernando Luna-Lama<sup>2</sup>, Yarivith González Peña<sup>1\*</sup>, Alvaro Caballero<sup>2</sup> y Julián Morales<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina.

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España.

\**lucia.ib100@gmail.com*

### 1. Introducción

Debido a las preocupaciones por el calentamiento global y los daños a la salud que provocan los gases de efecto invernadero, diferentes gobiernos a nivel mundial están impulsando leyes y planes para la prohibición de vehículos a combustión interna. Para ello se requerirá la adopción de vehículos eléctricos en cuyo futuro más prometedor las baterías ion litio (LIBs) desempeñarán un papel relevante. Las materias primas principales para la producción de LIBs son compuestos de Li y grafito usados para obtener el cátodo y ánodo, respectivamente. Se estima un aumento que la demanda de ambos materiales. El material de partida para la obtención de compuestos de Li es el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  obtenido mediante varias etapas a partir de salmueras contenidas en salares o minerales como el espodumeno. La producción de grafito para LIBs proviene principalmente de grafito natural, la cual requiere costosos procesos para alcanzar el "grado batería". La producción masiva de baterías para coches eléctricos demandará procesos simples y de bajo costo. Desde esta perspectiva, en el presente trabajo se estudió el empleo de  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  como material catódico y grafito reciclado de LIBs agotadas como material anódico en configuración *half cell* y *full cell*. La espinela  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  fue sintetizada a partir del LiCl obtenido del mineral espodumeno de la provincia de San Luis (Argentina). El uso de LiCl presenta como ventaja que se evitan las etapas industriales adicionales para transformarlo en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Además, el grafito reciclado de las LIBs agotadas no requiere de los tratamientos del grafito natural, sumado al hecho de que países como Estados Unidos y países de la Unión Europea sin producción de grafito lo consideran material crítico<sup>1</sup>.

### 2. Experimental

Los reactivos  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LiCl}$ <sup>2</sup> fueron mezclados en un mortero de ágata usando un exceso de LiCl. La mezcla reactiva resultante se calcinó en un horno tubular a 800 °C durante 1 h. El sólido obtenido se lavó con agua Milli-Q<sup>®</sup>, filtrado y secado en estufa a 50 °C durante 2 h. Para la obtención del grafito, las LIBs agotadas se dismantelaron manualmente separando el cátodo, el ánodo, la carcasa de aluminio y la de plástico. El material anódico se separó de la lámina de cobre y se tamizó. El material se calcinó a 450 °C en atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 2 h. La muestra calcinada se lixivió con HCl 3 M a 80 °C durante 2 h, se lavó con agua destilada hasta neutralidad, se filtró y se secó en estufa a 70 °C durante 2 h. Ambos materiales fueron caracterizados mediante DRX y SEM. Además, la pureza del material grafitico se evaluó mediante FRX. Los electrodos se prepararon usando el material activo ( $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  ó grafito reciclado), carbón super P<sup>®</sup> y PDVF en la proporción 80:10:10, agregando NMP como solvente. La dispersión se depositó sobre una lámina de Al, en el caso del cátodo, y sobre Cu, para el ánodo, mediante la técnica Doctor Blade. Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en celdas tipo botón (modelo estándar CR2032). El ensamblaje de la celda se realizó en una caja de guantes MBraun en atmósfera de Ar. Como electrolito se utilizó  $\text{LiPF}_6$  disuelto en EC y DEC y separador una membrana de fibra de vidrio. Previamente



al ensamblaje en *full cell*, el ánodo fue preactivado mediante impregnación con gotas de electrolito y contacto directo con Li metal durante 3 h. Se realizaron medidas galvanostáticas a 0.2 C en todos los casos.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados DRX mostraron que la espinela obtenida se encuentra libre de impurezas, con una estructura cristalina cúbica desordenada. La forma geométrica mayoritaria de las partículas, obtenida de imágenes de SEM, es octaédrica. La morfología de grafito reciclado adopta forma de escamas grandes, adecuado para LIBs debido a su alto grado de grafitización. Los perfiles galvanostáticos en el rango de voltaje entre 3.5 y 4.9 V para la espinela  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  muestran que la mayor parte de la capacidad procede de la oxidación  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{4+}$ , conversión observada en dos etapas entre 4.5-4.7 V. Se observó una pequeña meseta a 4.0 V indicando que el contenido de  $\text{Mn}^{3+}$  y las vacancias de  $\text{O}_2$  en la estructura es bajo. Los valores iniciales de capacidades de carga y descarga a 0.2 C fueron  $146 \text{ mAhg}^{-1}$  y  $118 \text{ mAhg}^{-1}$ . Después de 50 ciclos el valor de capacidad es de  $70 \text{ mAhg}^{-1}$  con un valor de retención en torno a un 60 %. Un cierto grado de vacantes de oxígeno y el contenido apropiado de  $\text{Mn}^{3+}$  juega un papel importante en la obtención de material octaédrico truncado de alto rendimiento con una larga vida útil<sup>3</sup>. Una mayor proporción de planos {100} podrían estabilizar las interacciones en la interfase electrodo/electrolito<sup>4</sup>. Las primeras capacidades de carga y descarga a 0.2 C para el grafito reciclado vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  fueron  $395$  y  $315 \text{ mAhg}^{-1}$ , respectivamente. Después de 100 ciclos de carga y descarga, la capacidad aún puede mantenerse en aproximadamente  $388 \text{ mAhg}^{-1}$ , alcanzando 98 % del valor inicial. Los materiales preparados en la configuración *full cell* mostraron altos valores de capacidades iniciales de carga y descarga de  $599$  y  $482 \text{ mAhg}^{-1}$ , respectivamente (valores referidos al ánodo). En el ciclo 50 la capacidad de descarga fue de  $170 \text{ mAhg}^{-1}$ .

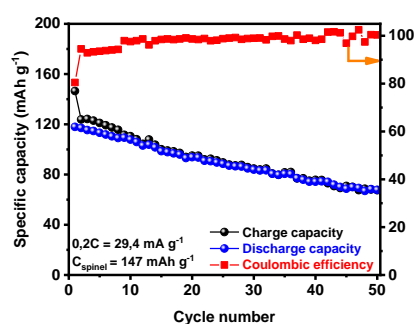


Figura 1.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .

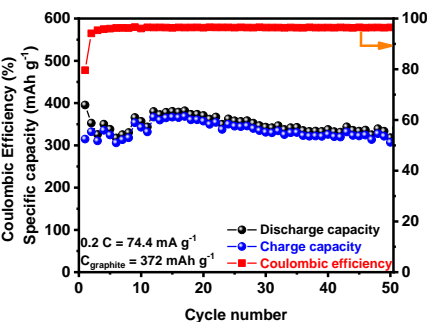


Figura 2. Grafito reciclado vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .

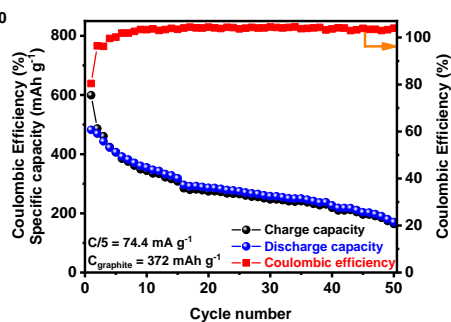


Figura 3. Configuración *full cell*.

### 4. Conclusiones

Se ha sintetizado una fase pura de  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  de morfología octaédrica a partir del LiCl obtenido del espodumeno mediante un proceso sencillo. Este material mostró un buen comportamiento electroquímico frente al Li en los primeros ciclos. El grafito reciclado frente al Li mostró propiedades y beneficios idénticos al grafito de grado de batería. La configuración *full cell* en las que se emplearon ambos materiales exhibió valores de capacidades de carga y descarga comparable a los descritos en la bibliografía.<sup>5</sup>

### Referencias

1. B. Moradi, G. G. Botte. *J. Appl. Electrochem.* 46 (2016) 123–148.
2. L. Barbosa, J. González, M. Ruiz. *Thermochim. Acta* 605 (2015) 63–67.
3. H. Liu, X. Zhang, X. He, A. Senyshyn, A. Wilken, D. Zhou, O. Fromm, P. Niehoff, B. Yan, J. Li, M. Muehlbauer, J. Wang, G. Schumacher, E. Paillard, M. Winter, J. Li. *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A1886-A1896.
4. H. Liu, J. Wang, X. Zhang, D. Zhou, X. Qi, B. Qiu, J. Fang, R. Kloepsch, G. Schumacher, Z. Liu, J. Li. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 4661–4675.
5. A. Manthiram, K. Chemelewski, E. S. Lee. *Energy Env. Sci.* 7 (2014) 1339-1350.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.114

## Hidrogenación en Flujo Continuo del Levulinato de Metilo

Layla Filiciotto<sup>1</sup>, Antonio J. García-Olmo<sup>1</sup>, Alina M. Balu<sup>1</sup>, Antonio A. Romero<sup>1</sup>, Jagdeep Singh<sup>2</sup>, Ed de Jong<sup>2</sup>, Jan C. van der Waal<sup>3</sup>, Rafael Luque<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

<sup>2</sup>Renewable Chemistries, Avantium, Amsterdam, The Netherlands

<sup>3</sup>Sustainable Process & Energy Systems, TNO, Delft, The Netherlands

\*Autor principal: q62alsor@uco.es

### 1. Introducción

La necesidad actual de reemplazar fuentes de energía contaminantes tales como los combustibles fósiles convencionales ha incentivado a los investigadores de todo el mundo en la búsqueda de una nueva alternativa sostenible para la producción tanto de combustibles como de productos químicos. La conversión de biomasa lignocelulósica se ha afianzado como una nueva materia prima prometedora para la obtención de productos químicos de alto valor añadido, tales como el ácido levulínico y 5-hidroximetilfurfural<sup>1,2</sup>. Sin embargo, los procesos de conversión de biomasa (por ejemplo, hidrólisis ácida<sup>3</sup> y enzimática<sup>4</sup>) presentan actualmente inconvenientes importantes en su utilización, como son la corrosión, bajas conversiones, y las condiciones de funcionamiento limitadas. Debido a esto, muchos estudios han estado dirigidos a encontrar nuevos procedimientos alternativos, particularmente la alcoholisis catalítica con metanol en condiciones casi críticas<sup>5</sup>. En este proceso se obtiene como producto secundario el levulinato de metilo (ML), que ha sido identificado como una importante molécula plataforma química<sup>6</sup>. Por lo tanto, es fundamental encontrar nuevas rutas para la conversión eficiente del ML en productos químicos de alto valor añadido. En el presente trabajo, se ha utilizado un sistema en flujo continuo para la conversión de ML con hidrógeno molecular a presión y temperatura moderadas.

### 2. Experimental

La hidrogenación de ML (0,2 M en acetato de etilo) se llevó a cabo en un equipo H-Cube Mini (ThalesNano®), con un flujo de 0,3 mL/min, a 90 °C y 50 bar, bajo presión de H<sub>2</sub>, durante 2 h. Se emplearon catalizadores heterogéneos de ThalesNano®: 4%Pt-4%Re/Ti; 5%Ru/C; RaneyCu (RaCu); Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los productos se analizaron por GC/GC-MS.

### 3. Resultados y discusión

La mayoría de los catalizadores mostraron una alta actividad catalítica a tiempos de reacción cortos (20 minutos) en la conversión de ML, obteniendo dos productos químicos de alto valor añadido:  $\gamma$ -valerolactona (GVL) y valerato de metilo (MV), Tabla 1. En particular, 5%Ru/C mostró una notable actividad en la conversión de ML (91% de selectividad), manteniendo 100% de conversión incluso después de 20 min de reacción, ésta disminuyó a un valor satisfactorio de 63% después de 2 h de reacción. La elevada reactividad está en concordancia con los resultados de la actividad de los catalizadores Ru/C en la hidrogenación del ácido levulínico<sup>7</sup>, aunque se emplearon condiciones de reacción más severas (130-265 °C, 1-55 bar) o tiempos de reacción más largos (2-50 h), en reactores estáticos. Además, se lograron buenas conversiones para los catalizadores 4%Pt-4%Re/Ti, Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y RaCu (79,3%, 79,1% y 57%, respectivamente) a los 20 min de reacción. Curiosamente, el catalizador Ru/C no fue más selectivo a la GVL, como cabría esperar a partir de estudios previos<sup>7</sup>, en cambio posee una alta selectividad al MV. Esto podría atribuirse a una ciclación del ML a la GVL seguido de su apertura. Sin embargo, el Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró una buena selectividad hacia GVL (57-61%), aunque se observó una rápida desactivación del catalizador. Como puede observarse en la Tabla 1, se obtuvo la mayor selectividad para GVL con el catalizador de Cu Raney (83%) en tiempos de reacción cortos, pero disminuye notablemente después de 1 hora de reacción (31%), favoreciendo el MV (69%).

Tabla 1. Conversión y selectividad de los catalizadores investigado.

	Tiempo	Conversion (%)	Selectividad (%)	
			GVL	MV
5%Ru/C	20 min	100	9	91
	60 min	67	16	84
	120 min	63	21	79
RaCu	20 min	57	83	17
	60 min	7	31	69
	120 min	0	0	0
4%Pt-4%Re/Ti	20 min	79	21	79
	60 min	6	18	82
	120 min	0	0	0
Ru-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 min	79	57	43
	60 min	6	61	39
	120 min	0	0	0
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 min	0	-	-

En este caso, la conversión también se redujo del 57 al 7%, lo cual es un indicio de la desactivación del catalizador. De hecho, es interesante que el catalizador CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de composición química similar al RaCu, no mostrase actividad catalítica en la reacción, indicándonos una relación íntima entre las características físicas de los catalizadores y su comportamiento. Basado en estos resultados, se ha propuesto el mecanismo de reacción mostrado en la Figura 1.

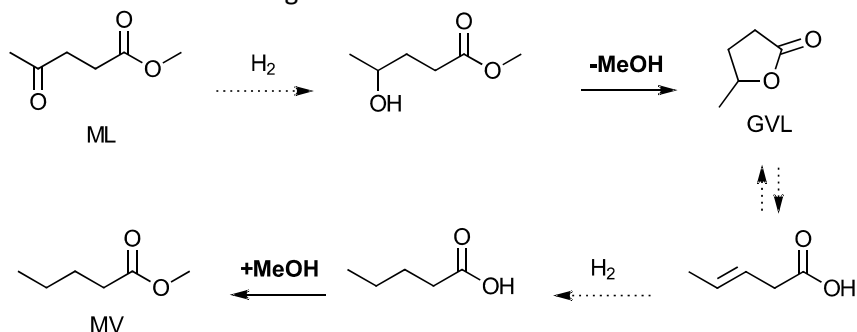


Figura 1. Mecanismo propuesto para la conversión de ML en MV.

En particular, la falta de hidrógeno protónico del disolvente, en nuestro experimento acetato de etilo, favorece la formación de especies hidruro en la superficie del catalizador, que fomenta la hidrogenación del grupo cetónico y en etapas sucesivas, a través de la ciclación y apertura del anillo, hidrogenación y esterificación se obtiene el MV. Actualmente, se están llevando a cabo más investigaciones para evaluar este mecanismo.

#### 4. Conclusiones

En general, la mayoría de los sistemas catalíticos estudiados mostraron una desactivación en tiempos de reacción superiores a 1 hora. No obstante, la falta de especies de hidrógeno protónico favorece la hidrogenación completa al valerato de metilo en condiciones de flujo continuo.

#### Referencias

1. J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* 12 (2010) 539-554.
2. A. J. García-Olmo, A. Yezpez, A. M. Balu, A. A. Romero, Y. Li, R. Luque., *Cat. Sci. Tech.* 6 (2016) 4705-4711.
3. F. Camacho; P. Gonzalez-Tello; E. Jurado; A. Robles, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67 (1996) 350-356.
4. J. G. Elkins, B. Raman, M. Keller, *Curr. Opin. Biotechnol.* 21 (2010) 657-662.
5. Y. Ishikawa; S. Saka, *Cellulose* 8 (2001) 189-195.
6. X. Wu; J. Fu; X. Lu, *Carbohydr. Res.*, 358 (2012) 37-39.
7. X. Tang, X. Zeng, Z. Li, L. Hu, Y. Sun, S. Liu, T. Lei, L. Lin, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 40 (2014) 608-620.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.115

## Valorización de residuos de la poda de laurel: Películas para envasado activo de alimentos

**Esther Rincón<sup>1</sup>, Luis Serrano<sup>2</sup>, Alina M. Balu<sup>1</sup>, José J. Aguilar<sup>3</sup>, Rafael Luque<sup>1</sup>, Araceli García<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

<sup>3</sup> Departamento de Microbiología, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

\*Autor principal: qo2ganua@uco.es

### 1. Introducción

Los materiales de envasado protegen a los alimentos contra daños mecánicos, agentes químicos y la actividad microbiana<sup>1</sup>. Los plásticos sintéticos basados en productos petroquímicos se utilizan comúnmente como materiales de envasado de alimentos, pero producen graves problemas medioambientales. Una alternativa a los plásticos sintéticos son los plásticos biodegradables ya que, además, son renovables<sup>2</sup>. Además, los materiales de envasado que contienen agentes antimicrobianos pueden reducir, inhibir o retrasar el crecimiento de microorganismos patógenos<sup>3</sup>. Estas propiedades pueden conseguirse mediante la incorporación de aceites esenciales de plantas. En concreto, el aceite esencial de las hojas de laurel contiene principalmente 1,8-cineol, eugenol y  $\alpha$ -terpineol, todos ellos con propiedades antimicrobianas y antioxidantes interesantes. En este trabajo hemos investigado las propiedades de películas de carboximetilcelulosa (CMC) que incorporan el aceite de laurel en distintas concentraciones.

### 2. Experimental

Preparación de las películas. Las películas se obtuvieron mediante la técnica de "solvent casting". Se utilizó CMC como polímero (0,5% w/v) y aceite esencial de la hoja de laurel extraído con etanol (E-BEO) o metanol (M-BEO) a distintas concentraciones (1, 5, 10, 15, 20 y 30 w/w). Las películas resultantes se nombraron de acuerdo con el tipo de aceite y la concentración que contenían: 1E-BEO, 5E-BEO, 10E-BEO, 15E-BEO, 20E-BEO, 30E-BEO, 1M-BEO, 5M-BEO, 10M-BEO, 15M-BEO, 20M-BEO and 30M-BEO.

Caracterización de las películas. La estructura química de las películas se analizó mediante ATR-IR. Para conocer las propiedades físicas de las películas, se determinó el espesor, contenido de humedad, solubilidad en agua y permeabilidad al vapor de agua de todas las películas. Las propiedades mecánicas se analizaron en función de la carga a la rotura y la elongación a la rotura. Como propiedades ópticas se determinaron la transparencia y bloqueo de la luz UV. Además, se determinó la capacidad antioxidante y contenido fenólico de las mismas para poder relacionarlo con la actividad antimicrobiana contra *Candida glabrata*.

### 3. Resultados y discusión

El espesor de las películas varió de 0,021 a 0,042 mm, mostrando una clara relación lineal con la concentración del aceite esencial. Este comportamiento podría atribuirse al atrapamiento de microgotas del aceite en la matriz de CMC. Se encontró que el contenido en humedad de las películas conteniendo el aceite varió de 0,70 a 1,22%, independientemente de la concentración del aceite. Sin embargo, a medida que aumentó la cantidad de aceite en la película, su solubilidad en agua incrementó (93%), asegurando su biodegradabilidad. La presencia del aceite esencial en la película condujo a mejores propiedades barrera contra el vapor de agua. En el caso de 15E-BEO, se redujo la transmisión de vapor de agua en más del 50% respecto a la película control (sólo CMC).

Respecto a las propiedades mecánicas, de nuevo, la película 15E-BEO mostró el mejor resultado ya que obtuvo un valor de 38,26 MPa en comparación con 36,96 MPa en la película control. El mismo resultado se obtuvo para la película 15M-BEO. El tipo de extracto utilizado o su concentración en la película tuvo un fuerte efecto en su comportamiento de elongación. La presencia de extracto resultó en que la película era más rígida a mayor concentración del aceite esencial.

En relación con las propiedades ópticas, el efecto protector contra la luz UV aumentó con la cantidad de aceite esencial en las películas. Este efecto fue más pronunciado en las películas con E-BEO que en las películas con M-BEO. Este hecho puede estar relacionado con la diferente naturaleza de los compuestos extraídos con etanol o metanol.

Respecto al poder antioxidante de las películas, 1E-BEO y 1M-BEO resultaron en el contenido de compuestos fenólicos más bajo (<2,90 %). Este parámetro aumentó con la concentración del aceite encontrando hasta un 20,45% en 20M-BEO. Además, las películas que contenían 30% del aceite mostraron la mayor capacidad antioxidante (99,23%).

Los resultados obtenidos en los ensayos microbiológicos (Figura 1) mostraron que, en general, las películas eran capaces de inhibir, parcial o totalmente, el crecimiento de ciertos microorganismos. En *C. glabrata*, la presencia de la película produjo una fuerte inhibición en el crecimiento de las colonias con respecto a los controles.

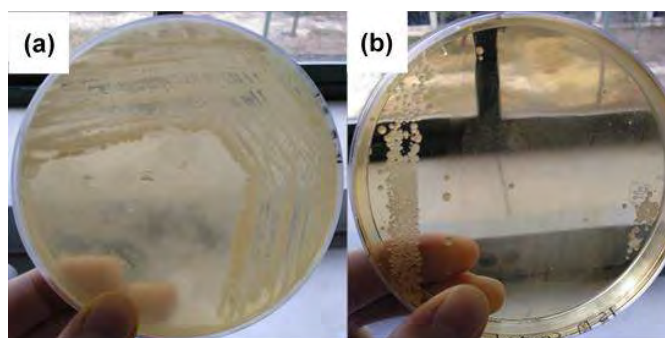


Figura 1. Crecimiento de *Candida glabrata* en (a) medio control y (b) en presencia de la película 15M-BEO

#### 4. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en la evaluación de las propiedades y el análisis estadístico de las mismas, se pueden proponer diferentes aplicaciones a estas películas comestibles formadas con diferentes cantidades de extracto de laurel. La CMC se utiliza comúnmente como aditivo alimentario y cosmético debido a sus características reológicas (emulsionante o modificador de viscosidad). En este trabajo, con la adición del aceite esencial durante la formulación de las películas (incluso con un bajo porcentaje en peso) se logró una clara mejora de la solubilidad en agua, lo que condujo a una mejor biodegradabilidad del biocompuesto formado. Además, la concentración de aceite por debajo del 10% en peso resultó en películas más rígidas con buena permeabilidad al vapor de agua, lo que indica que estas formulaciones podrían ser adecuadas para películas protectoras de alimentos. A medida que aumentaba la cantidad de extracto, se obtenían mejores propiedades de barrera contra la luz, microorganismos, radicales libres, etc. Por tanto, estas formulaciones podrían proponerse para el desarrollo de encapsulaciones especiales de alimentos o cosméticos, para las que se requiere un control exhaustivo de los factores ambientales (degradación de la luz, ataque de hongos o eliminación de moléculas tóxicas).

#### Referencias

1. V. Falguera, J.P. Quintero, A. Jimenez, J. A. Muñoz, A. Ibarz, Trends Food Sci. Tech. 22 (2011) 292-303.
2. N. R. Giuggioli, V. Girgenti, R. Briano, C. Peano, Cyta-J. Food. 15 (2017) 211-219.
3. a. C. Seydim, G. Sarikus, Food Res. Int. 40 (2007) 639-644.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.116

## Estudio de catalizadores de circonio en la hidrogenación en flujo continuo del levulinato de metilo a $\gamma$ -Valerolactona

Noelia Lázaro <sup>1\*</sup>, Ana Franco <sup>1</sup>, Weiyi Ouyang <sup>1</sup>, Alina M. Balu <sup>1</sup>, Antonio A. Romero <sup>1</sup>, Rafael Luque <sup>1,2</sup>, Antonio Pineda <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie (C 3), Campus de Rabanales, Ctra Nnal IV-A, Km 396, E14014 Córdoba, España.

<sup>2</sup> Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya str., 117198 Moscow, Russia

\*Autor principal: bt2laron@uco.es

### 1. Introducción

El interés en la producción de  $\gamma$ -valerolactona (GVL) radica en que es un excelente disolvente<sup>1</sup> y un gran precursor de compuestos químicos de interés en diversas áreas como el ácido valérico y el 2-metiltetrahidrofurano entre otros<sup>2</sup>. LA síntesis de GVL puede llevarse a cabo bien a partir de la hidrogenación del ácido levulínico, el cual procede de una materia prima sostenible como es la biomasa lignocelulósica, o bien de alguno de sus ésteres como el levulinato de metilo. Dicha hidrogenación se puede llevar a cabo bien mediante el empleo de hidrógeno molecular o bien utilizando alcoholes secundarios como agentes donadores de hidrógeno cuyo uso es ventajoso debido a su más fácil manejo conduciendo a un menor coste del proceso global<sup>3</sup>. Como catalizadores para efectuar dicha hidrogenación, tradicionalmente se han utilizado materiales basados en metales nobles como Ru, Pd, Pt<sup>4</sup> aunque es posible obtener rendimientos similares empleando catalizadores conteniendo circonio como, por ejemplo, el ZrO<sub>2</sub><sup>5</sup>.

En este trabajo se ha estudiado como afecta a la reacción las diferentes fases de óxido de circonio, así como la distribución del Zr en materiales con estructura tipo SBA-15 que puede variar en función del procedimiento de síntesis, ya sea por incorporación directa o mediante un procedimiento "post-síntesis" como la impregnación hasta humedad incipiente. Los materiales sintetizados se han evaluado en la hidrogenación del levulinato de metilo hasta GVL en flujo continuo cuyo uso es beneficioso frente a reactores discontinuos debido que permiten un mejor control de las condiciones de reacción, fácil escalado, además de no requerir de la separación del catalizador una vez finalizada la reacción entre otras ventajas<sup>6</sup>.

### 2. Experimental

La síntesis de los materiales SBA-15 con diferentes relaciones Si/Zr se llevó a cabo disolviendo 8 g de copolímero tribloque no iónico (Pluronic P123) en 300 mL de HCl (pH $\approx$ 1,5). A continuación, se añade la cantidad requerida de sal de Zr dependiendo de la relación molar Si/Zr buscada. Seguidamente, se adicionan 18mL de tetraetil ortosilicato (TEOS), utilizado como fuente de silicio, manteniendo la agitación durante 24 horas. Posteriormente, se lleva a cabo el tratamiento hidrotérmico en estufa a 100°C durante 24 horas. Finalmente, el sólido obtenido se filtra y se calcina durante 8 horas a 600 °C. Los materiales sintetizados se han nombrado Zr-SBA-15(XX) donde XX representa la relación molar Si/Zr (10 y 20).

La síntesis del ZrO<sub>2</sub> se ha llevado a cabo siguiendo un procedimiento similar al descrito previamente, sin la adición de la fuente de silicio (TEOS), con un pH de trabajo ligeramente superior al empleado anteriormente, pH  $\approx$  3. El catalizador se calcina 8 horas a 600°C con una rampa de temperatura de 2°C/min.

Finalmente, se ha sintetizado ZrO<sub>2</sub> soportado sobre Si-SBA-15 mediante el método de impregnación hasta humedad incipiente siendo el contenido de metal en peso el mismo que en el material Zr-SBA-15(10).

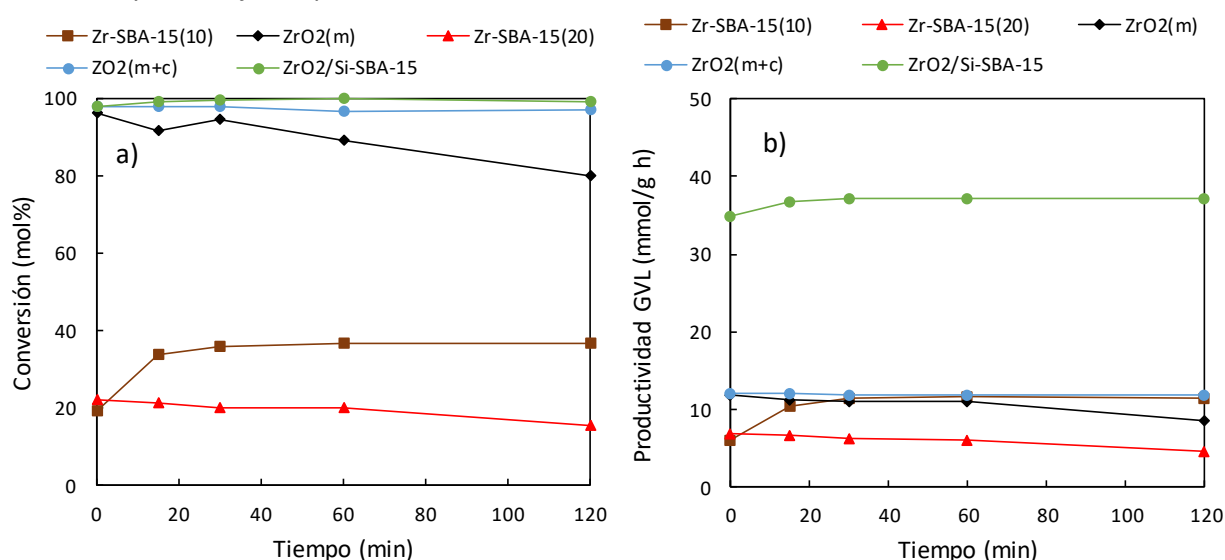
Los materiales han sido caracterizados, principalmente, mediante las técnicas de difracción de Rayos-X (DRX), porosimetría de N<sub>2</sub>, microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX).

La reacción de hidrogenación del levulinato de metilo se ha llevado a cabo a una temperatura de 200°C y 30 bares de presión, en un reactor de flujo continuo Phoenix ThalesNano Inc. con un flujo de trabajo de 0,2 mL/min, utilizando como disolvente donador de hidrógeno el 2-propanol.

### 3. Resultados y discusión

Los resultados de actividad catalítica, mostrados en la Figura 1, revelan una mayor conversión de levulinato de metilo cuando se emplean catalizadores de  $ZrO_2$ , independientemente de si está soportado o no, lo cual puede atribuirse a una mejor accesibilidad del levulinato a los sitios activos (Zr) que cuando se emplean materiales Zr-SBA-15, donde parte del Zr no va a ser accesible por las moléculas reactantes.

Las diferencias más evidentes en cuanto a actividad catalítica se revelan cuando esta se expresa en función de la productividad de GVL. En este caso, el material  $ZrO_2/Si-SBA-15$ , preparado mediante impregnación, se muestra claramente como el más efectivo en la transformación de levulinato de metilo hacia GVL. Esta mayor productividad se debe a dos factores: una mayor accesibilidad de los sitios activos, comparado con materiales Zr-SBA-15, y una mejor dispersión de estos en contraste con los materiales  $ZrO_2$ .



**Figura 1.** Actividad catalítica de los materiales investigados en la hidrogenación en flujo continuo de levulinato de metilo expresados en: a) conversión b) productividad. Condiciones de reacción: 0.2 g de catalizador, disolución 0,3 M MEL en 2-propanol, 30 bares, 200 °C, velocidad de flujo 0,2 mL/min

### 4. Conclusiones

Se han sintetizado una serie de catalizadores de circonio, principalmente,  $ZrO_2$ , Zr-SBA-15,  $ZrO_2/Si-SBA-15$ , los cuales han sido caracterizados empleando diferentes técnicas como la difracción de Rayos-X y la porosimetría de adsorción/desorción de nitrógeno. Entre todos ellos, el catalizador  $ZrO_2/Si-SBA-15$ , preparado mediante impregnación, mostró la mejor actividad catalítica en términos de productividad de GVL en la hidrogenación del levulinato de metilo en flujo continuo, en las condiciones investigadas, lo cual se debe a una mejor distribución y accesibilidad de los centros activos en este material.

### Referencias

1. D Fegyverneki, L Orha, G Lang, IT Horvath, Tetrahedron 66 (2010) 1078-1081.
2. R Palkovits, Angew. Chem.-Int. Edit. 49 (2010) 4336-4338.
3. MJ Gilkey, BJ Xu, ACS Catal. 6 (2016) 1420-1436.
4. HX Zhang, M Zhao, TJ Zhao, L Li, ZP Zhu, Green Chem. 18 (2016) 2296-2301.
5. X Tang, L Hu, Y Sun, G Zhao, WW Hao, L Lin, RSC Adv. 3 (2013) 10277-10284.
6. JC Serrano, R Luque, JM Campelo, AA Romero, Challenges 3 (2012) 114-132.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.117

## Preparación asistida por microondas de estructuras híbridas de carbono Ag/Ag<sub>2</sub>S derivadas de cerdas de cerdo como catalizadores para producción de hidrogeno

**Camilla Maria Cova<sup>1</sup>, Alessio Zuliani<sup>1</sup>, Alain R. Puente Santiago<sup>1</sup>, Alvaro Caballero<sup>2</sup>, Mario J. Muñoz-Batista<sup>1</sup>, Rafael Luque<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie-Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, Córdoba, Spain.

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, Córdoba, Spain.

\*q62alsor@uco.es

### 1. Introducción

En los últimos años, el sulfuro de plata ha emergido como un excelente material para la preparación de hetero-estructuras semiconductoras-metálicas, que pueden exhibir un efecto sinérgico entre los componentes. Sistemas basados en estructuras de Ag/Ag<sub>2</sub>S han mostrado buenas propiedades catalíticas para reacción de producción de hidrógeno (HER).<sup>[1,2]</sup> Los protocolos sintéticos en la literatura muestran altos consumos de tiempo y energía e implican la utilización de fuentes de azufre tóxicas y costosas. En esta contribución se presenta un método de síntesis sostenible e innovador de estructuras híbridas de carbono Ag/Ag<sub>2</sub>S derivadas de cerdas de cerdo a través de una reacción asistida por microondas. Se ha empleado etilenglicol como disolvente y agente reductor, cerdas de cerdo como fuente de carbono y azufre, mientras que nitrato de plata como precursor metálico.

### 2. Experimental

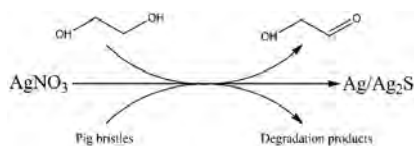
Se sintetizó una secuencia de tres estructuras híbridas de carbono Ag/Ag<sub>2</sub>S con una relación Ag(0)/Ag(I) variable, utilizando la misma cantidad de cerdas de cerdo (1.5 g) y variando la concentración de nitrato de plata. Los materiales fueron nombrados como 1.4Ag/Ag<sub>2</sub>S, 0.5Ag/Ag<sub>2</sub>S y 0.2Ag/Ag<sub>2</sub>S. El método de síntesis está basado en un procedimiento publicado previamente para la síntesis de Cu<sub>2</sub>S.<sup>[3]</sup> En un experimento típico, la cantidad correcta de nitrato de plata (340-2040 mg) se disolvió en 20 mL de etilenglicol y posteriormente se añadieron 1.5 g de cerdas de cerdo. Esta mezcla fue trasladada al microondas e irradiada a 500 W durante 4 minutos. El precipitado se filtró y se lavó con agua destilada, etanol y acetona. Finalmente, el material se secó en un horno a 100 °C durante 24 horas. Los compuestos de C/Ag/Ag<sub>2</sub>S se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Para determinar la actividad electroquímica en HER, los electrodos de Ag/Ag<sub>2</sub>S-ITO se probaron en experimentos de voltamperometría de barrido lineal.

### 3. Resultados y discusión

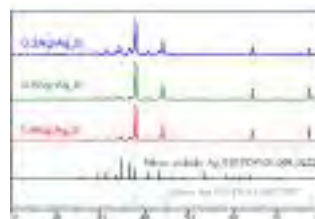
El procedimiento sintético involucró dos vías de reacción diferentes, como se muestra en Figura 1. Por un lado, los iones de plata se redujeron a plata cero valente y el etilenglicol se oxida a glicolaldehído. Por otro lado, los iones de plata reaccionaron con azufre (liberado de las cerdas de cerdo) para formar Ag<sub>2</sub>S.

Los análisis SEM mostraron que todas las muestras tienen una morfología homogénea similar a la de un coral, donde el carbono derivado de las cerdas de cerdo se agrega con los sistemas de Ag/Ag<sub>2</sub>S. A partir del análisis EDX, se detectó la presencia de carbono, azufre y plata indicando también una considerable homogeneidad de la estructura. Los espectros XRD (Figura 2) de las muestras señalan la presencia de cristales de Ag<sub>2</sub>S y Ag, los cuales coinciden con los planos de Ag<sub>2</sub>S junto con los cristales de cúbicos Ag metálica.





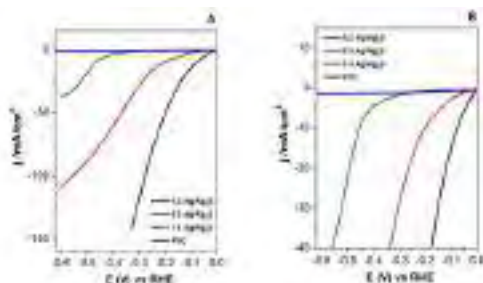
**Figura 1.** Ilustración esquemática de la síntesis de Ag/Ag<sub>2</sub>S



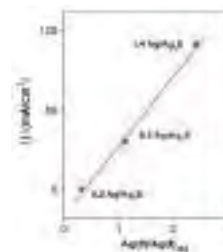
**Figura 2.** Espectros XRD de las muestras.

Información superficial fue obtenida a partir del análisis de XPS donde se obtuvieron las contribuciones de las regiones C 1s, Ag 3d y NNM, así como S 2p. A través de esta técnica se encontró una relación entre la concentración en la superficie de Ag(0) y Ag(I), que muestra una dependencia lineal en función de la relación cerda de cerdo/precursor de plata utilizada en la síntesis.

Los electrodos de Ag/Ag<sub>2</sub>S-ITO se probaron para determinar la actividad electroquímica en HER utilizando experimentos de voltamperometría de barrido lineal. La Figura 3 muestra los rendimientos electrocatalíticos hacia la evolución del hidrógeno en medios ácidos de los materiales. Los catalizadores 0.5Ag/Ag<sub>2</sub>S y 1.4Ag/Ag<sub>2</sub>S generaron una densidad de corriente de  $\sim 37 \text{ mA/cm}^2$  y  $\sim 110 \text{ mA/cm}^2$  a  $-0.6 \text{ V}$ . Es importante destacar que, a una velocidad de escaneo de  $2 \text{ mV/s}$ , la muestra 1.4Ag/Ag<sub>2</sub>S requirió un sobrepotencial de  $190 \text{ mV}$  para producir una densidad de corriente de  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Este valor es uno de los potenciales aplicados más bajos reportados en la literatura para este tipo de materiales.<sup>[1,2,4,5]</sup> El aumento de la densidad de corriente siguió una pronunciada tendencia lineal con respecto a la relación Ag(0)/Ag(I), lo que sugiere que el contenido de Ag(0) en las superficies de la hetero-estructura controla los rendimientos electrocatalíticos del proceso de evolución del hidrógeno, como se muestra en Figura 4.



**Figura 3.** (A, B) Curvas LSV para las muestras y Pt/C comercial con velocidad de escaneo de  $2 \text{ mV/s}$



**Figura 4.** Densidad de corrientes vs. Ag(0)/Ag(I) determinado a través de XPS.

#### 4. Conclusiones

Se sintetizó una secuencia de compuestos híbridos de Ag/Ag<sub>2</sub>S utilizando cerdas de cerdo y nitrato de plata con irradiación de microondas. Se encontró una relación entre la concentración en la superficie de Ag(0) y Ag(I), que muestra una dependencia lineal en función de la relación cerda de cerdo/precursor de plata. Los materiales se estudiaron en HER. Utilizando la muestra más activa ( $1.4 \text{ Ag/Ag}_2\text{S}$ ) se obtuvo un valor de  $10 \text{ mA/cm}^2$  operando a un potencial de  $-0.190 \text{ V}$ . Dicho valor es uno de los potenciales aplicados más bajos reportados en la literatura para compuestos híbridos Ag/Ag<sub>2</sub>S en esta reacción. Se encontró que la actividad catalítica de los materiales dependía linealmente de la relación entre Ag(0) y Ag(I), la cual puede controlarse de manera sencilla utilizando este procedimiento sintético asistido por microondas.

#### Referencias

1. H. Xia, W.C. Ye, C.M. Wang, *Electrochim. Acta* 142 (2014) 173-181.
2. M. Basu, R. Nazir, C. Mahala, P. Fageria, S. Chaudhary, S. Gandopadhyay, S. Pande, *Langmuir* 33 (2017) 3178-3186.
3. A. Zuliani, M.J. Muñoz-Batista, R. Luque, *Green Chem* 20 (2018) 3001-3007.
4. H.T. Ren, W.C. Xu, S.L. Zhu, Z.D. Cui, X.J. Yang, A. Inoue, *Electrochim. Acta* 190 (2016) 221-228. H. Xia, W.C. Ye, C.M. Wang, *Electrochim. Acta* 142 (2014) 173-181.
5. X.Q. Ji, B.P. Liu, X. Ren, X.F. Shi, A.M. Asiri, X.P. Sun, *Acs Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 4499-4503.

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

## P.118

### EMPLEO DE CATALIZADORES ÁCIDOS BASADOS EN Pt/W/ZrO<sub>2</sub>, EN LA REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DE LA GLICERINA CON TERT-BUTANOL

**E. Sánchez-López<sup>1\*</sup>, J. Hidalgo Carrillo<sup>1</sup>, R. Estevez<sup>1</sup>, L. Aguado-Deblas<sup>1</sup>, F.M. Bautista<sup>1</sup>, A. Marinas<sup>1</sup>, F.J. Urbano<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014. Córdoba, España.

[\\*g02saloe@uco.es](mailto:g02saloe@uco.es)

#### 1. Introducción

En los últimos años, la producción de biodiésel como alternativa a combustibles fósiles se ha incrementado de manera notable. Este proceso industrial genera un 10% en peso de glicerina como subproducto, respecto del total de biodiésel producido, originando una caída en el precio de la misma. Por ello, se hace necesario diseñar procedimientos que permitan la valorización de la misma con el objetivo de obtener productos químicos de alto valor añadido y que ayuden a reducir los costes en la producción de biodiésel. Entre estos procesos se encuentra la reacción catalítica de eterificación de la glicerina, que rinde los denominados "high ethers" (h-GTBE), que son empleados como aditivos al diésel y/o al biodiésel con el objetivo de reducir emisiones de partículas, dióxido de carbono, etc. <sup>1</sup>. Esta reacción necesita de catálisis ácida, por lo que una opción interesante es la incorporación de polioxometalatos (POMs) en la preparación de catalizadores, creando en los materiales centros de carácter muy ácido. Para ello, se han sintetizado catalizadores Pt/W/ZrO<sub>2</sub>, con variación de parámetros como el precursor de ZrO<sub>2</sub> utilizado como soporte, la influencia de la adición de Pt y de su precursor, así como la calcinación del material W/ZrO<sub>2</sub>, anterior o posterior a la deposición del platino.

#### 2. Experimental

Los soportes estudiados fueron ZrO<sub>2</sub> sintetizados en laboratorio a través del método sol-gel, utilizando oxiclورو de circonio (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) y oxinitrato de circonio (ZrO(NO<sub>3</sub>)), como precursores. En ambos soportes, se depositó ácido silicotúngstico (10% en peso de WO<sub>3</sub>) a través del método de impregnación, calcinándose posteriormente a 800 °C y obteniendo así los catalizadores 1 y 5. A continuación, se incorporó platino (5% en peso) por impregnación, a partir de acetilacetato (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Pt), en ambos casos, y de ácido cloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) en el caso de los procedentes de oxiclورو, llevándose a cabo dos secuencias diferentes. Una, en la que se depositó el platino sobre el soporte W/ZrO<sub>2</sub> (Catalizadores 3, 4 y 6) y el conjunto fue calcinado posteriormente a 800°C, y otra donde primero se calcinó el sólido W/ZrO<sub>2</sub>, a la misma temperatura, y, posteriormente, se depositó platino y se volvió a calcinar el sistema a 300°C (Catalizadores 2 y 7) (Ver **Figura 1**)

La reacción de eterificación de la glicerina con tert-Butanol se ha llevado a cabo en un microondas de la marca CEM, en modo Discover (presión autógena) empleando las siguientes condiciones de reacción: 85 °C, 5% en peso de catalizador referido al peso inicial de glicerina, relación molar TBA/G 4:1 y 15 min de tiempo de reacción<sup>2</sup>. La cuantificación se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases.

**Figura 1.** Procedimiento de síntesis de catalizadores y nomenclatura



### 3. Resultados y discusión

En la **Tabla 1** se muestran las propiedades texturales de los sólidos estudiados. Como se puede observar, no existen grandes diferencias en cuanto a la  $S_{BET}$ , similar a la del soporte, aunque los sólidos en los que se ha empleado oxiclورو como precursor del  $ZrO_2$  exhiben una  $S_{BET}$  ligeramente superior. Por su parte, en los sólidos en los que se emplea oxinitrato como precursor del  $ZrO_2$ , ese ligero incremento se presenta en  $V_P$  y  $d_p$ .

Cat.	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_p$ (nm)
1	63	0,21	9,3
2	53	0,17	9
3	46	0,14	8,6
4	55	0,18	9,3
5	44	0,28	17,3
6	42	0,18	12,2
7	48	0,35	20,5

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los sólidos estudiados

Cat.	XG (%)	Sh-GTBE(mol %)	Yh-GTBE(mol %)	Reuso
1	80	24,3	19,6	26,1
2	82	24,0	19,7	65,4
3	79	25,0	19,8	75,2
4	81	22,3	18,1	62,5
5	83	22,0	18,5	23,0
6	81	22,3	18,1	62,5
7	84	21,7	18,5	-

**Tabla 2.** Conversión, selectividad y rendimiento h-GTBE

En la **Tabla 2** se muestran los resultados de conversión de la glicerina, así como la selectividad y el rendimiento a los h-GTBE. Se observa que los catalizadores frescos dan resultados similares de conversión y rendimiento a los h-GTBE. Sin embargo, tras el estudio del primer reuso de los catalizadores, los sólidos en los que no se ha incorporado platino pierden más de un 50% de actividad. Además, aquellos sólidos sintetizados a partir del precursor de oxinitrato pierden una mayor actividad que los sintetizados con oxiclورو.

### 4. Conclusiones

El empleo de este tipo de catalizadores en la reacción estudiada puede ser una alternativa interesante, no obstante, aún se está estudiando la técnica UV-Vis, así como su acidez, para intentar explicar pérdidas de actividad, leaching o el efecto del Pt sobre la actividad.

### Referencias

1. H.S.Kesling Jr., L.J.Karas, F.J.Liotta Jr., Dieselfuel, Google Patents, 1994
2. R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D.Luna, F.M.Bautista, Appl. Catal. B: Environ. 213 (2017) 42–52

Córdoba, 24 - 26 Junio 2019

P.119

## Combustión catalítica de biomasa residual en un combustor spouted bed cónico

M.J. San José\*, S. Alvarez, R. López

Departamento de Ingeniería Química Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Apdo 644. 48080 Bilbao

\*Autor principal: mariajose.sanjose@ehu.es

### Resumen

Se ha probado la aplicabilidad de un combustor spouted bed cónico para el aprovechamiento térmico de biomasa residual por combustión catalítica. Se ha analizado el comportamiento de lechos de ramas de cultivos agrícolas y partículas de catalizador en el régimen de spouted bed. Se ha llevado a cabo la combustión de lechos de biomasa residual con el catalizador y se ha calculado la eficacia de la combustión.

### 1. Introducción

La biomasa es una de las fuentes de energía actual renovable más importante que puede reemplazar a los combustibles fósiles. El aprovechamiento de biomasa residual como fuente de energía renovable podría ser una alternativa sostenible utilizando la tecnología de spouted bed. Esta tecnología se ha utilizado adecuadamente con lechos catalíticos<sup>1</sup> y se ha aplicado satisfactoriamente en el tratamiento de biomasa residual mediante secado<sup>2-5</sup> y combustión<sup>6-10</sup> en reactores spouted beds cónicos.

A pesar de que la biomasa es una fuente de energía con bajas emisiones de CO<sub>2</sub> y azufre, la combustión incompleta puede dar lugar a emisión de los contaminantes CO, CH<sub>4</sub>, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), y compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Los catalizadores basados en metales nobles como el Pt y el Pd presentan altas eficacias de eliminación oxidativa de VOCs de la corriente gaseosa<sup>11</sup>.

### 2. Experimental

Se ha trabajado con una instalación de combustión spouted bed cónico, diseñada a escala de planta piloto, Figura 1, provista de una soplante, un medidor de flujo másico, una resistencia para precalentar el aire a la entrada del combustor y una resistencia que cubre el combustor por su parte externa con el objetivo de mantener las altas temperaturas de combustión, dos ciclones de alta eficiencia y 10 termopares. El combustor cónico, Figura 1, está fabricado en acero inoxidable y está aislado externamente con fibra de vidrio para reducir las pérdidas de calor.

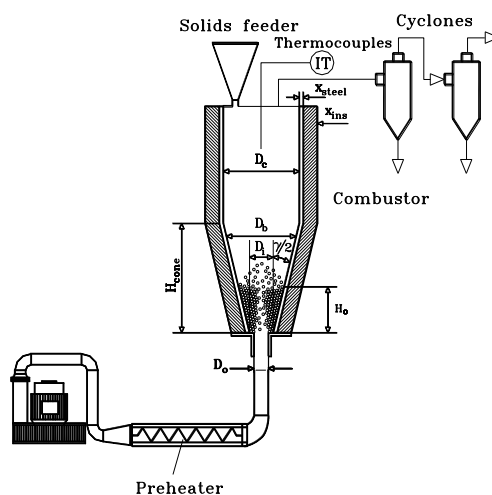


Figura 1. Planta piloto experimental

La biomasa residual utilizada son ramas de cultivos agrícolas de diámetro medio de partícula de Sauter  $d_s = 2.0, 2.5$  y  $3.0$  mm, de densidad  $\rho_s = 540$  kg/m<sup>3</sup>, con un contenido de humedad del 12 % (base seca). El catalizador utilizado ha sido Pd comercial soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suministrado por Sigma Aldrich con un 10 % de Pd, de diámetro medio de partícula de Sauter  $d_s = 0.11$  mm, de densidad  $\rho_s = 378$  kg/m<sup>3</sup>.

### 3. Resultados y discusión

Se han determinado las condiciones que permiten alcanzar el régimen de spouted bed de lechos constituidos por ramas de cultivos agrícolas con el catalizador en un contactor spouted bed cónico. El límite entre el lecho fijo y el régimen de spouted bed, caracterizado por la aparición de una fuente, se ha obtenido experimentalmente disminuyendo la velocidad del gas en el instante en que la fuente, característica del régimen de spouted bed, desaparece. Esta velocidad se obtiene para bajas fluctuaciones de pérdida de carga del lecho, con una desviación estándar menor de  $10$  Pa<sup>12</sup>.

El proceso de combustión catalítica de lechos de ramas de cultivos agrícolas con Pd se ha llevado a cabo en discontinuo a  $500$  °C, en el régimen de spouted bed a la velocidad de aire de mínima de spouting.

El combustor se precalienta pasando el aire procedente de la soplante a través de una resistencia eléctrica. Cuando se alcanza la temperatura deseada en el combustor se alimenta la mezcla de biomasa y catalizador. Se ha monitorizado el evolución de la concentración de los gases (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO, y SO<sub>2</sub>) mediante el analizador de gases Testo 350 y se ha calculado la eficacia del proceso a partir de las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> (% vol)<sup>7-10</sup>.

### 4. Conclusiones

Se ha la aplicabilidad del combustor spouted bed cónico para la combustión catalítica de lechos de ramas de cultivos agrícolas con catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se han determinado los regímenes de operación de lechos de ramas de cultivos agrícolas y catalizador, obteniendo la velocidad mínima de spouting a partir de las fluctuaciones de pérdida de carga.

La valorización de esta biomasa residual por combustión catalítica se corrobora por los valores de eficacia de combustión obtenidos.

**Agradecimientos** al Ministerio de Ciencia por la financiación, y a la Unión Europea por la co-financiación con fondos FEDER del Proyecto CTQ2017-89199-P.

### Referencias

1. M.J. San José, S. Alvarez, A. Morales, L.B. López, A. Ortiz de Salazar, Catal. Today 147 (2009) 162.
2. M.J. San José, S. Alvarez, A. Ortiz de Salazar, A. Morales, J. Bilbao, Chem. Eng. Trans. 21 (2010) 145.
3. M.J. San José, S. Alvarez, L.B. López, M. Olazar, J. Bilbao, in: Drying 2010 (Vol B), Barleben-Magdeburg: Docupoint GmbH (2010) 1242.
4. M.J. San José, S. Alvarez, F.J. Peñas, I. García, Chem. Eng. Sci. 100 (2013) 413-420.
5. M.J. San José, S. Alvarez, R. López, Drying Technol. 37(1) (2019) 118-128.
6. M.J. San José, S. Alvarez, A. Ortiz de Salazar, M. Olazar, J. Bilbao, in: Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B., Eds. Newbury Berks, UK: CPL press. 1 (2006) 228-236.
7. M.J. San José, S. Alvarez, I. García, F.J. Peñas, Fuel 110(1) (2013) 178-184.
8. M.J. San José, S. Alvarez, F.J. Peñas, I. García, Chem. Eng. J. 238(15) (2014) 227-233.
9. M.J. San José, S. Alvarez, I. García, F.J. Peñas, Chem. Eng. Res. Des. 92 (2014) 672-678.
10. M.J. San José, S. Alvarez, R. López, Catal. Today 305 (2018) 13-18.
11. S. Ordóñez, L. Bello, H. Sastre, R. Rosal, V.F. Diez, Appl. Catal. B Environ. 38 (2002) 139-149.
12. M.J. San José, S. Alvarez, Chem. Eng. Technol. 38(4) (2015) 709-714.



# ÍNDICE DE AUTORES

## A

Abdelkader Fernández , Víctor Karim	P.106
Abdollahi, Mohammad	P.040
Addou , Mohammed	O.103
Adilov , Isroil	F.10
Agostini , Giovanni	O.039,O.095
Aguado Deblas , Laura María	K.1,O.021,P.017, P.118
Aguayo Urquijo , Andrés Tomás	O.023,P.083
Aguilar Gavilán , José Juan	P.115
Aguilar Pliego , Julia	P.008
Aguirrezabal Tellería , Iker	O.024
Agundez , Javier	O.017
Ahmad , Shahzada	O.074
Ahrouch , Mohammadi	P.034,P.035
Alarcón , Andreina	O.062
Alba Molina , David	P.012
Alba Rubio , Ana Carolina	P.014
Albaladejo Fuentes , Vicente	O.009,F.06
Alberoni , Chiara	O.114,P.051
Alconada , Kevin	O.094
Alemaný , Luis	O.077,O.078,P.009,P.031,P.032
Alfonso , Elena	O.079
Alonso , José Antonio	P.022
Altug , Cevher	P.041
Álvarez , S.	P.119
Álvarez Galván , María Consuelo	O.070,P.022
Álvarez Montero , Ariadna	P.028
Amaro Gahete , Juan	O.080,P.016,P.018,P.062,P.080
Ammari , Fátima	P.039
Amores , Ernesto	P.059
Amorós Pérez , Ana	O.111,O.113,F.26
Amorrortu , Oihana	F.20
Andreoli , Sara	P.110
Andreu , Teresa	O.051,O.062,O.067
Ansón Casaos , Alejandro	O.113
Arandes, Jose M.	O.084
Aranzabal Maiztegui , Asier	O.011
Arauzo Pérez , Jesús	P.105



Arévalo Nogales , Luis	O.022
Arias Carrascal , Karen Sulay	O.108
Arias Ergueta , Pedro Luis	O.024
Arriba Mateos , Agustín de	O.086
Arribas , Maria A.	O.072,P.090
Asedegbega Nieto , Esther	F.13
Atanes , Evangelina	O.006
Ateka Bilbao , Ainara	O.023,P.083
Ávila García , Pedro	O.029,P.021,P.022
Awoke , Yaregal	P.092
Ayastuy , Jose Luis	O.058,P.109
Aylagas , Daniel	O.064
Azancot , Lola	O.040,P.068
Azar , Fátima Zahra	P.099,P.112
<b>B</b>	
B. Jiménez , Mayra	O.099
Bachiller Baeza , Belén	F.27
Baeza , José Alberto	O.036
Baglio , Vincenzo	O.048
Bahamonde Santos , Ana	F.27,P.047
Bailón García , Esther	O.025,O.026,O.045,P.002,P.003,P.089
Balaguer Valero , José Rubén	P.112
Ballesteros , Antonio O.	O.102
Ballesteros Plata , Daniel	O.010
Balu , Alina Mariana	O.044, P.101,P.019,P.040,P.041,P.056,P.096,P.097,P.114, P.115,P.116,P.116
Balula , Salete	P.106
Banús , Ezequiel	O.013
Barawi , Mariam	O.079
Barbosa , Lucía	P.113
Barrabés Rabanal , Noelia	F.09
Barranca Jiménez , Alberto	O.024
Barrios Bermúdez , Niurka	F.17,P.023
Barroso Bogeat , Adrián	P.005
Barroso Martín , Isabel	O.114,P.051
Bautista Rubio, Felipa	O.021, K.1, P.017,P.079, P.118
Bazta , Otman	O.103
Bedia García-Matamoros , Jorge	P.043,P.110

Bejar , Samir	O.102
Bellido , Dolores	P.035
Belver Coldeira , Carolina	P.027,P.043
Ben Younes , Nada	O.031
Beneito , Rubén	P.065
Benítez de la Torre , Almudena	P.018,P.102,P.103,P.104
Benito , Ana M.	P.001
Bentrup , Úrsula	P.020
Berenguer Murcia , Ángel	O.097,O.098
Berenguer Ruiz , Antonio Miguel	O.051
Bermejo de Val , Ricardo	O.063
Bermejo López , Alejandro	O.092,O.093
Bernardo-Maestro , Beatriz	P.004
Bernadettab , Levana	F.05
Bertella , Francine	O.095
Bilbao Elorriaga , Javier	O.023,O.035,P.083
Bimbela Serrano , Fernando	F.11
Biset Peiró , Martí	O.067
Blanco , Rosa M.	O.099
Blanco Brieva , Gema	O.070
Blanco Martín , Rosa M	P.046
Blanco Montilla , Ginesa	P.005,P.072,P.074
Blanco Sánchez , Miguel	O.044
Blandon , Laura	P.085
Blasco , Teresa	O.031,O.039
Blaya , Fernando	O.006
Bobadilla , Luis F.	O.040, P.037
Boronat, M.	O.089
Bortolozzi , Juan Pablo	O.013
Botas Echevarría , Juan Ángel	O.060,O.069
Bouanane-Darenfed , Amel	O.102
Boukha , Zouhair	P.011,P.038,P.109
Bounoukta , Charf Eddine	P.039
Bravo , Raquel	P.109
Bregua de la Sotilla , Marta	O.083
Bringué , Roger	O.007
Briones Gil , Laura	O.060
Bueno López , Agustín	O.025,O.026,O.045,P.002,P.003,P.073,P.089

Bustinza , Ainhoa	P.084
<b>C</b>	
Caballero Amores , Alvaro	O.021,O.054,P.018,P.078,P.101,P.102,P.103,P.104, P.113,P.113,P.117
Caballero Marínez , Alfonso	O.049,P.049,P.066
Caballero-Casero , Noelia	P.080
Cabrejas Cobo , Iñigo	O.042
Calero , Juan	P.079
Calvente Pacheco , Juan José	O.112
Calvino , JJ	O.043,O.103,O.116,F.02,P.005,P.033,P.072
Calvino Casilda , Vanesa	F.17
Calvo , Luisa	O.036
Camacho , Luis	O.074,P.061,P.012
Campos Martín , Jose Miguel	O.070,P.099,P.106
Cano , Manuel	P.056,P.012
Cano Casanova , Laura	O.111,O.113,F.26
Cantín Sanz , Angel	P.013
Capel Sánchez , María del Carmen	O.070
Caravaca , Angel	O.014, F.25
Carceller , José Miguel	O.107
Cárdenas Arenas , Andrea	O.025,O.026
Carratalá , Juan	P.065
Carrera , Clara	P.001
Cascos , Vanessa	P.022
Castillejos López , Eva	F.13
Castoldi , Lidia	P.024,P.025
Cauqui López , Miguel Ángel	O.116,P.035,P.030,P.033,P.072,P.074
Cazaña , Fernando	O.033,O.034,F.14,P.053
Cazorla Amorós , Diego	O.097,O.098,P.071
Cebada Castillo , Surinam	O.101
Cecilia , Juan Antonio	O.030,O.059,P.015,P.036,P.052,P.064
Celín , William E.	O.043
Centeno , Miguel Ángel	O.040, O.047,O.053,O.068,F.14,P.037,P.039, P.068,P.085,P.085,P.107
Cerpa Naranjo , Arisbel	F.17,P.023
Cerrillo Olmo , Jose Luis	F.07
Cervantes , Fadia V.	O.102
Cesteros Fernández , Yolanda	O.071,P.111

Chaparro Acuña , Sandra Patricia	O.045,P.098
Chebude , Yonas	P.092
Chen , Xiaowei	F.22,P.053
Chica Lara , Antonio	P.020,P.065
Chica Pérez , Arturo Francisco	P.102,P.108
Choya , Andoni	O.027,P.038
Climent Olmedo , Maria Jose	O.108,O.109
Colón , Gerardo	O.049,P.049,P.066
Concepción , Patricia	O.019,O.65,O.072,O.095,O.109,P.020, P.050,P.086
Conesa , José María	O.061,P.069
Conesa Cegarra , José Carlos	O.100
Córdoba , Jose Manuel	P.107
Cored Bandrés , Jorge	O.065, P.086
Corma Canós , Avelino	O.001,O.041,O.088,O.089,O.107,O.108,O.109,O.112, P.050, K.2
Coronado , Juan	O.096,F.19
Coronas Ceresuela , Joaquín	O.082,O.085,P.060
Cortés Corberán , Vicente	O.037
Cortés Ortiz , William Giovanni	O.090
Cortés Reyes , Marina	P.009,P.031,P.032
Cosano Hidalgo , Daniel	O.081,O.110,P.016,O.080,P.062
Cova , Camilla Maria	P.117
Cruz Yusta , Manuel	P.045
Cubo Contreras , Alberto	O.073
Cuesta Rioboo , Manuel	P.081
Cueto , Jennifer	O.057
Cumplido Comeche , Maria Pilar	F.03
Cunill , Fidel	O.007
<b>D</b>	
Da Costa Serra , Javier Francisco	P.020,P.065
Dafinov , Anton	O.071,P.111
Davis Jodlowski , alexander	O.074,P.061
Davó Quiñonero , Arantxa	O.025,O.026,O.045,P.002,P.073,P.089
Daza Raposo , Iván	P.005
Delgado , Daniel	O.087
Delgado , Juan Jose	F.22,P.053
Delgado Martin , Gabriel	F.14
Delgado Muñoz , Daniel	O.086

Depilippi , Chiara	P.015
Díaz , Jose Antonio	O.051
Díaz , Urbano	K.2, F.18
Díaz Cabañas , Maria José	F.03
Díaz Carretero , Isabel	P.046,P.092
Díaz Fernández , Eva	O.057,P.057
Díaz Muñoz , Marta	O.023
Díaz Nieto , Elena	O.012
Díaz Rey , María del Rocío	O.001,O.088
Díez E.	O.20, P.076
Díez Ramírez , Javier	F.21
Domenech Carbó , Antonio	F.29
Domine , Marcelo E.	O.019, P.086
Domínguez Barroso , Vanesa	O.077
Domínguez Leal , María Isabel	F.14,P.037
Dorado , Fernando	P.059
Dorado Horrillo , Vicente	F.16
Draoui , Khalid	P.035
Dumesic , James A.	P.064
Durán , Paúl	O.064,P.077

## **E**

Echaide , Carlos	P.060
Epelde Bejerano , Eva	O.023
Ereña Loizaga , Javier	P.083
Erigoni, A.	F.18
Escamilla Mejía , Juan Carlos	P.054
Escobar Bedia , Francisco Javier	P.050
Escola Sáez , José María	O.060
Eser , Semih	P.110
Espino , Juan	O.034
Espinos , Juan Pedro	P.058
Esquivel Merino , Dolores	O.080,O.110,P.016,P.062,P.080,P.095,P.018
Esteban , Iván	O.064,P.077
Estévez Toledano , Rafael Carlos	O.021,K.1,P.079,P.017, P.118
Esther Chinchilla , Lidia	P.033

## **F**

F. Bobadilla , Luis	P.068
---------------------	-------

Faba , Laura	O.057
Faraldos Izquierdo , Marisol	F.27,P.047
Faria , Jimmy Alexander	P.074
Fernández , Francisco	O.006
Fernández , Paloma	O.103
Fernández Catalá , Javier	O.097,O.098
Fernández Mohedano , Ángel	O.012
Fernández Morales , José Manuel	F.13
Fernández Ruiz , Carlos	P.110
Ferri, P.	O.089
Fierro , J.L.G.	O.018
Filiciotto , Layla	P.114
Flor Sánchez , Daniel de la	O.063
Fragoso Núñez , Javier	P.045
Freile Dolado , José María	O.105,O.106,F.01,F.16,P.091
Francés , Eva	O.064,P.056,P.077,P.116
Franco , Ana	O.044
Fratczak , Jakub	F.24
Fresno , Fernando	O.079
Frontela Delgado , Juana	O.083
Fúnez Núñez , Inmaculada	O.059

## G

Gallego Sánchez , Eva María	O.001
GÁLVEZ , PILAR	P.004
Gandarias Goikoetxea , Iñaki	O.024
Gandía Pascual , Luis M.	F.11
García , Clara	F.09
García , R.	O.018,O.066
García Bordejé , José Enrique	O.106,P.084,P.091
García Bosch , Nadia	P.069
García Coleto , Ángel	P.019
García Fierro , Jose Luis	O.066,O.070,O.073,P.075,O.101,P.106
García García , Avelina	O.016,F.08,P.024,P.025,P.030
García García , Pilar	O.041
García Gómez , Naiara	O.035
García Izquierdo , Carlos	P.108
García Lorefice , W.E.	F.25
García Nieto , Lucía	P.105

García Núñez , Araceli	P.115
García Ortiz , Andrea	O.108,O.109
García Otero , Rosa María	P.034
García Pawelec , Bárbara T.	O.066
García Pérez , Diana	O.070
García Perez Calixto , Carmen	O.079
García Pina , Laura	O.069
García Ruiz , Misael	P.008
García Sánchez , Alba	O.079
García Sánchez , Beatriz	O.028
García Sancho , Cristina	O.030,O.059
García-Bordejé , Enrique	P.001
García-Minguillán García , Alba María	O.060
García-Olmo , Antonio J.	P.114
Garcilaso , Victoria	P.107
Garrigós Pastor , Germán	O.097
Gascón , Victoria	O.099
Gatica Casas , Jose Manuel	P.034,P.035
G. Gayubo , Ana	O.035
Gil , Antonio	O.056,P.044,P.063,P.100
Gil Lamas , Lena	F.16,P.091
Gil Villarino , Sonia	O.014, F.25
Gil-Costra , Jorge	P.058
Gillarranz , Miguel Ángel	O.036
Giménez Mañogil , Javier	O.016,F.08,P.024,P.025,P.030
Giner Casares , Juanjose	P.012,P.056
Ginés Molina , María José	O.030,F.04
Giordano , Cristina	P.015
Goma Jiménez , Daniel	P.074
Gómez , Paulette	P.040
Gomez , Miguel	O.079
Gómez Hortiguela , Luis	O.003
Gómez Martín , José María	O.020,P.076,P.108
Gómez Sainero , Luisa María	P.028,P.110
Gómez-Hortiguela , Luis	P.004
Gómez-Pozuelo , Gema	O.069
Gontard , Lionel C	O.116
González , Beatriz	P.044,P.063

González , DORLETA	P.004
González Avendaño , Marta	P.023
González Gil , Rafael	O.078
González Granados , Inmaculada	P.108
González Marcos , José Antonio	O.025,O.026,O.092,O.093,P.089,O.094
González Marcos , María Pilar	O.011,P.088
González Morán , Sara	P.044
González Peña , Yarivith	P.113
González Prior , J.	P.029
González Tejero , Marcos	P.103
González Velasco , Juan Ramón	O.011,O.025,O.026,O.042,O.092, O.093,O.094,P.088,P.089,P.089
González-Camuñas , Nuria	P.013
González-Elipe , Agustín	P.058
González-González, S	O.111
González-Velasco , Juan R.	P.011,P.038
Gora Marek , Kinga	O.039
Granados-Fernández , Rafael	P.009
Grancini , Giulia	O.074
Grande Casas , Marisol	P.007,P.008
Grzybek , Gabriela	P.073
Gu , Sai	O.015,O.032,F.23,P.026
Guerrero Fajardo , Carlos Alberto	O.090
Guerrero Ruiz , Antonio	O.061,F.13,P.069,P.070
Guerrero-Ruíz , Federico	P.111
Guil López , Rut	O.018, O.066
Guilera , Jordi	O.062,O.067
Gutiérrez , Alazne	O.084
Gutiérrez Ortiz , Jose Ignacio	O.027, P.029
Gutiérrez Ortiz , Miguel Angel	O.058,P.011,P.109
Gutiérrez Rubio , Santiago	F.19
Gutiérrez Tarriño , Silvia	O.112
Gutiérrez-Ortiz , José I.	P.038
<b>H</b>	
Haro Murcia , Sergio	P.022
Henao , Wilson	O.033
Herguido , Javier	O.050,O.064,P.077,P.087
Hernández Rentero , Celia	O.054



Hernández Soto , María Consuelo	F.18
Hernández-Ferrer , Javier	P.001
Hernández-Rentero , Celia	P.078
Hernando Marcos , Héctor	O.069
Herrera , Concepción	O.077,O.078,P.009
Herrera Delgado , Concepción	P.031,P.032
Herrerías Larripa , Clara Isabel	F.16
Herrero García , Natalia	P.108
Herrero Pizarro , Alejandro	O.012
Hidalgo Carrillo , Jesus	O.081,O.110,P.054,P.055,P.081,P.082,P.104, P.118
Hidalgo Herrador , José Miguel	F.24
Hita , Idoia	O.084
Homs , Narcís	O.046,O.104
Huang , Jiale	F.10,P.042
Hungría , Ana Belén	O.103,F.02
Hurtado Torres , Carlos	P.033

## I

Ibáñez , María	O.008
Iborra , Montserrat	O.007
Iborra Chornet , Sara	O.107,O.108,O.109
Iglesia Pedraza , Óscar de la	O.085
Iglesias Juez , Ana	O.004,O.029,F.27
Iglesias Morán , José	O.028, O.063,O.073
Illán Gómez , María José	O.009,F.06
Infantes Molina , Antonia	O.010,O.114,P.051,P.052,P.093
Iriarte Velasco , Unai	O.058,P.109
Ivanova , Svetlana	O.047,P.037,F.14,P.039,P.085
Izaguirre , Mauro MA	O.091

## J

J. Benítez , Antonio J.	F.02
Jiménez , Alejandro	P.100
Jiménez , José M.P.009,	P.032
Jiménez Gómez , Carmen Pilar	P.015,P.064
Jiménez Sanchidrián , César	O.080, O.081,O.110,P.016,P.018,P.062,P.095
Jin , Wei	O.032,O.053,F.23,P.026
Jong , Ed de	P.114

Joseph , Annu P.063

Juan Juan , Jerónimo P.073

## **K**

Keller, N O.111

Khaja Nazeeruddin , Mohammad O.074

Khanmohammadi , Faezeh P.046

Koch , Norbert O.074

Korili , Sophia O.056, P.044,P.100

Kotarba , Andrzej P.073

Kuwahara , Yasutaka O.052

## **L**

Laguna , Oscar Hernando O.068

Lam , Frank Leung-Yuk F.05

Landaeta-Pérez , Angel P.007

Lara Serrano , Marta P.099,P.106

Larrubia Vargas , Maria Ángeles O.077,P.009,O.078,P.031,P.032

Lasobras , Javier O.050

Latorre Sierra , Nieves O.033,O.034

Lázaro , Noelia O.044, P.116

Lázaro Elorri , María Jesús O.048

Lázaro Martínez , Juan Manuel P.093

le Sache , Estelle O.004

Lefferts , Leon P.074

León Fernández , Claudia O.047

Leung Yuk LAM, Frank F.05

Li , Ch O.089

Li , Qun F.10

Li , Zhanhai P.042

Li, Qingbiao F.10,P.042

Lietti , Luca P.024,P.025

Lillo Ródenas , María Angeles O.111,O.113,F.26,P.099,P.112

Liras , Marta O.079

Liu , Sichen P.028,P.110

Liu , Xianyun O.046

Liuzzi , Dalia F.15,P.075

Lla, Yingying F.05

Llorente Criado , Jorge O.018,O.066

Lopes , Christian W.	O.095
López , María Isabel	P.095
López Fernández , Diego	O.014
López Fernández , Ester	P.058
López Fonseca , Rubén	O.027, P.029, P.038, P.119
López Granados , Manuel	P.014,P.064
López Haro , Miguel	F.02,P.072
López Hernández , Irene	O.031,F.09
López Martín , Ángeles	O.049,P.049
López Muñoz , María José	F.28
López Nieto , José Manuel	O.086,O.087,O.090,P.036
López Olmos , Cristina	O.061,P.070
López Renau , Luis Miguel	O.069
López Tenllado , Francisco Javier	P.055,P.082
López-Aguado Sánchez , Clara	O.063
Lorente , A.	O.020, P.076
Lozano Castelló , Dolores	O.025,O.026,O.045,P.002,P.003,P.073,P.089
Lucas Consuegra , Antonio de	O.075,O.076,F.25, P.058,P.059
Lucena García , Raquel	O.100
Luna , Carlos	P.079
Luna Lama, Fernando	O.054,P.101,P.113
Luna Martínez , Diego	O.021,K.1,P.017,P.079
Luna Sanguino , Gema	P.047
Luque Álvarez de Sotomayor , Rafael	O.044, P.101,P.012,P.115,P.019,P.040,P.041,P.056,P.061, P.096,P.097,P.098,P.114,P.116,P.117
Luque Centeno , José Manuel	O.048
<b>M</b>	
Maireles Torres , Pedro	O.030,O.059, F.04,P.015,P.064
Mallada , Reyes	O.002
Manno , Roberta	O.002
Mansilla , Daniela S.	F.01
Manzorro , Ramón	O.043,F.02
Margarit , Vicente Juan	O.088
Marin , Pablo	O.091,F.12
Marinas Aramendía , Alberto	O.081,P.054,P.055,P.081,P.082, P.118
Mariscal López , Rafael	P.064,P.014
Marques Correia , Leandro	P.036
Márquez Álvarez , Carlos	P.008,P.046,P.092

Márquez García , Pedro	P.102,P.104,P.108
Márquez-Medina , María Dolores	P.096,P.019
Martín , Ana	P.053
Martín Alonso , David	P.014
Martín de Vidales , María José	O.006
Martín Gómez , Juan	P.054,P.055
Martín Martín , Juan Alberto	O.011
Martín Martínez , María	P.028
Martín Romero , Maria T.	P.012
Martín Santos , Maria de los Ángeles	P.102,P.104,P.108
Martínez , Leidi Marcela	O.068
Martínez, J.	P.098
Martínez Arias , Arturo	O.037,P.072
Martínez Armero , Marta	O.001
Martínez Feliu , Agustín	O.072,O.095,P.090
Martínez Huerta , María Victoria	O.048
Martínez Munuera , Juan Carlos	O.016,F.08,P.024,P.025,P.030
Martínez Ortigosa , Joaquín	O.001,O.031,O.039,O.088
Martínez Triguero , Joaquín	O.001
Martínez-López , Javier	P.053
Marugán Aguado , Javier	F.28
Maser , Wolfgang	P.001
Matarrese , Roberto	P.024,P.025
Mato , Ana	O.017
Mayoral , Álvaro	O.017
Mayoral , José Antonio	F.01
Mazarío Santa-Pau , Jaime	O.019,P.086
Mejía , William A.	P.087
Melero Hernández , Juan Antonio	O.028, O.063,O.073
Mena Ramírez , Esperanza	F.28
Menéndez , Miguel	O.050,P.087
Mengual , Jesús	O.031
Mérida Morales , Sandra	O.030
Mesones Bernal , Sandra	F.28
Mey , Rubén	O.067
Miguel , Gustavo de	O.074,P.061
Millán Ordóñez , Elena	O.018, O.066
Milt , Viviana	O.013

Mínguez Espallargas , Guillermo	O.112
Miró , Eduardo	O.013
Molina Caballero , Carmen Belén	P.027
Molina Esquinas , María Asunción	O.099,P.046
Molina Ramirez , Sergio	P.009,P.031
Moliner Marín , Manuel	O.001, O.089
Montero Sáez , Laura	P.047
Montes , I	O.020, P.076
Montes , Mario	O.008,F.20
Montes Jiménez , Vicente	P.054,P.055
Monzón , Antonio	O.033,O.034,F.14,P.053
Morales , María Dolores	P.093
Morales de la Rosa , Silvia	O.070,P.099,P.106
Morales Marín , Adriana	O.058
Morales Palomino , Julián	O.054,P.018,P.102,P.103,P.078,P.113
Morales Sánchez , Gabriel	O.028, O.063,O.073
Morales Vargas , María V.	O.061
Morales-Roldán , Julia	P.082
Morallón , Emilia	P.071
Morcuende , David	O.006
Moreno , Andrés	P.090
Moreno , Inés	F.19
Moreno Cerdá , Cristina	P.020
Moreno Rodríguez , José María	K.2
Moreno Tost , Ramón	O.030,O.059
Moreno Vozmediano , Jovita	O.028, O.073
Moretti , Elisa	O.114,P.051,P.052
Mori , Kohsuke	O.052
Mota Toledo , Noelia	O.018, O.066
Moussa , Sara	O.072
Muelas Ramos , Virginia	P.043,P.027
Muñoz Bautista, Mario Jesús	P.101
Muñoz Fuentes , Miguel Ángel	P.030
Muñoz Olasagasti , Martin	P.064
Muñoz-Batista , Mario J.	P.041,P.117
Murillo Esteras , Beatriz	O.085

## **N**

Nájera , César	P.048
----------------	-------

Navarro , Juan Carlos	O.068,P.037
Navarro , Maria Teresa	O.088
Navarro Núñez , María de los Ángeles	O.080
Navarro Rojas , Marta	O.085
Navarro Yerga , Rufino Manuel	O.018,O.066,O.101
Navarro-Puyuelo , Andrea	F.11
Navlani-García , Miriam	O.052,P.071
Neifar , Sawssan	O.102
Nieto Hernández , David	O.003
Nieto-Márquez , Antonio	O.006
Nope , E.	P.098

## O

Odoom-Wubah , Tareque	F.10
Odriozola , Jose Antonio	O.040, O.047,O.068,P.037,P.039,P.068,P.085
Oliva Alcubierre , Miriam	P.105
Olloqui Sariego , Jose Luis	O.112
Onrubia calvo , jon ander	O.042
Oña Burgos , Pascual	O.112
Ordóñez García , Salvador	O.057,O.091,F.12,P.057
Ortega-Murcia , Alejandro	P.071
Osa Puebla , Ana Raquel de la	O.075,O.076
Osmolowsky , Mikhail	P.040
Osmolovskaya , Olga	P.040
Ouyang , Weiyi	P.116

## P

Pajares , Arturo	O.046
Palomares Gimeno , Antonio Eduardo	O.031,O.039,F.07,F.09
Palomino Roca , Miguel	O.005,O.112
Palos , Roberto	O.084
Pan , Huiyan	F.22,P.053
Paniagua Martín , Marta	O.063
Parejas Barranco , Almudena	O.081,P.081
Paris Carrizo , Cecilia	O.001
Pascual , Laura	O.037
Pastor Blas , María Mercedes	O.032
Pastor Espejo , Adrián	P.045
Pastor Pérez , Laura	O.004,O.015,O.032,O.053,F.23,P.026

Pavlovic Milicevic , Ivana	P.045
Pavón-Cadierno , Pablo	P.021
Pawelec, B	O.018, P.021
Peco-García, C	O.111
Peinado , Cristina	F.15
Peláez , Raquel	F.12
Penche Hernando , Guillermo	P.088
Penkova , Anna	P.085
Peña , José Ángel	O.064,P.077
Peña , Miguel A.	F.15
Peña OShea , Victor A de la	O.079
Pereda Ayo , Beñat	O.025,O.026,O.042,O.092,O.093
Pérez Bailac , Patricia	O.037
Pérez Botella , Eduardo	O.005
Pérez Dieste , Virginia	O.065
Pérez Pariente , Joaquín	O.017,O.003
Pérez Sánchez , Igor	P.112
Pérez-Ferreras , Susana	P.022
Perez-Omil , J. Antonio	O.043
Pérez-Pariente , Joaquín	P.004,P.007
Pineda Pineda , Antonio	O.044,P.116, P.098
Pintado Caña , Jose María	P.005,P.074
Pinzón García , Marina	F.21,P.009
Piqueras , Javier	O.103
Pires Ezquerria , Elisabet	O.106,P.091
Pizarro , Patricia	O.096
Pizzio , Luis	P.093
Platero Moreno , Francisco Jesús	P.049, P.066
Plou , Francisco J.	O.102
Pollitt , Stephan	F.09
Portillo Bazaco , Ander	P.083
Posadillo , Alejandro	P.079
Prieto Velasco , Carlos Alberto	O.083
Puente Santiago , Alain R.	P.040,P.056,P.101,P.012,P.117

## Q

Quindimil Rengel , Adrián	O.025,O.026,P.089,O.094
---------------------------	-------------------------

## R

Rajabi , Fatemeh	P.040
Ralaiarisoa , Maryline	O.074
Ramírez , Eliana	O.007
Ramírez de la Piscina , Pilar	O.046,O.104
Ramírez Reina , Tomás	O.004,O.015,O.032,O.053,P.026
Ramos-Fernández , Enrique	O.004
Ranjan , Prabhat	P.097
Raso Roka , Raquel	P.105
Rautenberg , C.	P.020
Reina , Tomas	F.23
Remiro , Aingeru	O.035
Reñones , Patricia	O.079
Retuerto , María	F.15
Rey García , Fernando	O.005,O.039,O.112,F.07,F.09,F.18, P.010,P.013
Reyero Zaragoza , Inés	F.11
Reynoso Estévez , Alberto José	O.058
Rincón Rubio , Esther	P.115
Rivas Martín , Beatriz de	O.027,P.029,P.038
Rives , Vicente	P.044,P.048,P.100
Ródenas Olaya , Yolanda	P.014
Rodríguez , A.	O.020, P.076
Rodríguez , Juan José	O.036,P.028,P.110
Rodríguez Aguado , Elena	P.052
Rodríguez Castellón , Enrique	O.010,O.114,P.012,P.036,P.052,P.093
Rodríguez García , Pedro	P.012
Rodríguez Gómez , Alberto	O.076
Rodríguez Jiménez , Juan José	O.012,P.043,P.027
Rodríguez Padrón , Daily	P.101
Rodríguez Ramos , Inmaculada	O.061,P.069,P.070
Rodríguez Rivas , Fredy Alexander	P.045
Rodríguez-Castellón , Enrique	O.087,P.051,P.056
Rodríguez-Izquierdo Gil , José María	P.033,P.053
Rodríguez-Padrón , Daily	P.041
Rofriguez-Vega , Pablo	P.083
Rojas , Sergio	F.15
Rojas Buzo , Sergio	O.041
Rojas Cervantes , María Luisa	F.17,P.023



Rojas Luna , Raúl	P.016
Rojas Muñoz , Sergio	P.075
Roldán , Laura	P.084
Roldán-Carmona , Cristina	O.074
Román Martínez , M.Carmen	O.111,O.113,F.26,P.099,P.112
Romanelli , Gustavo P.	P.093
Romeo Salazar , Eva	O.033,O.034
Romero , Antonio A.	O.044,P.041,P.056,P.079,P.114,P.116
Romero , Marta	P.037
Romero Izquierdo , Amaya	F.21
Romero Reyes , Antonio Ángel	P.096,P.019,P.101
Romero Salguero , Francisco José	O.080,O.110,P.018,P.062,P.080,P.095,P.016
Romero Sarria , Francisca	O.040,P.037
Rosal García , Roberto	F.27
Ruano Sánchez , Daniel	O.065
Rubio , Soledad	P.080
Ruiz , José Rafael	O.081,P.016,P.080
Ruiz Arrebola , José Rafael	O.080,O.110,P.062
Ruiz Palacín , Joaquín	P.105
Ruiz-López , Estela	P.059
Rupprechter , Gunther	F.09

## S

Saavedra, Carlos Javier	O.105
Sabaté Fornons , Ferran	F.29
Sabater Picot , Maria José	F.29, P.050
Sacco , Nicolas	O.013
Sadat , Elham	P.040
Sáenz de Miera , Blanca	O.036
Sáenz Vaque , Raquel	P.008
Sala Gascón , Andrés	P.010
Salado , Manuel	O.074
Salagre Carnero , Pilar	O.071,P.111
Salinas-Torres , David	O.052
San José , María J	P.119
Sánchez Adsuar , María Salvadora	O.009,F.06
Sánchez Gil , Juan José	P.033,P.072
Sánchez Gonzaga , Vladimir	O.071
Sánchez Granados , Luis	P.045

Sánchez Lainez , Javier	O.082
Sánchez López , Elena	P.082,P.118
Sánchez Paredes , Paula	O.075,F.21
Sánchez Robles , Jerai	O.011
Sánchez Rubio , Miriam	O.098
Sánchez Vázquez , Rebeca	O.073
Sánchez-Contador Uria , Miguel	P.083
Sánchez-García , Joel	P.001
Sánchez-Sánchez , Manuel	O.099
Sanchís , Rut	O.087
Sanchís Pérez , Inés	O.012
Sanjurjo Tártalo , Diana	P.008
Santamaría , Jesús	O.002
Santamaría , Leticia	O.056
Santamaría González , J.	F.04
Santos Granados , Juan	F.17
Santos Muñoz , José Luis	O.047,O.053
Sanz , Oihane	O.008,F.20
Sanz-Martínez , Andrés	O.050,O.064
Sastre , Enrique	P.007,P.008
Sastre , Daniel	O.096
Sebastián Cabeza , Víctor	O.002,O.034
Sebastián del Río , David	O.048
Segarra , C.	F.018
Sepulveda-Escribano , Antonio	O.015,O.032,F.23
Serrano Cantador , Luis	O.059,P.115
Serrano Granados , David Pedro	O.060,O.069,O.096,F.19
Serrano Martínez , Víctor	O.016
Serrano-Lotina , Ana	O.029,P.021
Sharma , Upendra	O.115
Siles López , José Ángel	P.102,P.104,P.108
Silveira Vieira , Rodrigo	P.036
Singh , Jagdeep	P.114
Soler , Jaime	O.050
Soler-Piña , Francisco Javier	P.078
Solís Cuadrado , Dora A.	P.008
Solsona , Benjamín	O.086,O.087,O.090
Soriano , Enrique	O.006

Soriano Rodríguez , María Dolores	P.036
Sorolla Rosario , Débora	P.002,P.003
Soto , Rodrigo	O.007
Soto Morillo , Erika	O.101
Souza de Oliveira , Adriana	O.036
Stefanowicz-Pięta , Izabela	O.078
Stelmachowski , Pawel	P.073
Storaro , Loreta	O.114,P.051,P.052
Suárez , Natalia	P.090
Such Basáñez , Ion	P.073

## **T**

Talon , Aldo	O.114,P.051,P.052
Tarach , Karolina	O.039
Tarifa , Pilar	O.033,O.034
Téllez Ariso , Carlos	O.082,O.085,P.060
Tisler , Zdenek	F.24
Tolosana Moranchel , Álvaro	P.047
Toran , Enrique	O.003
Torre Larrañaga , Unai de la	O.094,P.089
Torrecillas Bonilla , Ángel	P.102,P.104
Torregrosa Rivero , Verónica	O.009,F.06
Torres , Mercè	P.111
Torres Gómez - Calcerrada , María José	O.075
Torviso , María Rosario	F.01
Trasobares , Susana	O.043
Trujillano , Raquel	P.044,P.048,P.100
Truttmann , Vera	F.09

## **U**

Urbano Navarro , Francisco José	O.081, P.054,P.055,P.081,P.082,P.104, P.118
Urbieta , Ana	O.103
Ursueguía Borja , David	P.057

## **V**

Valencia Valencia , Susana	O.005,P.010
Valenzuela Ávila , Laura	F.27
Valle , Beatriz	O.035
Valverde Palomino , José Luis	O.075,O.076
Van der Eycken , Erik V.	O.115,P.097

Van Der Voort , Pascal	P.095
Van der Waal , Jan C.	P.114
Veiga , Adrián	O.082
Vela Díaz , Francisco Javier	O.084
Vellayan , Kannan	P.063
Velty , Alexandra	K.2
Ventura Sánchez-Hornero , María	O.019
Vernoux ,Philippe	O.014, F.25
Vicente , Miguel Angel	O.056, P.044,P.063,P.100
Vidal , Juan Diego	O.109
Vidal Muñoz , Hilario	P.034,P.035
Vila Ortiz , Francisco	P.014
Vilatela García , Juan José	O.022
Villar , Ignacio	O.079
Villora Picó , Juan José	O.015, O.032,F.23

## **W**

Wang , Yan	O.104
Wittee Lopes , Christian	O.039

## **X**

Xijun, Hu	F.05
-----------	------

## **Y**

Yamashita , Hiromi	O.052
Yang , Da-Peng	P.042
Yang , Liuqingqing	O.015
Yara , Edison	P.111
Yépez , Alfonso	P.061
Yeste Sigüenza , María del Pilar	O.116,P.030,P.033,P.034,P.072,P.074
Yeung , King L.	O.048
Yubero , Francisco	P.058

## **Z**

Zapater , Diego	O.050
Zhang , Qi	P.026
Zoccoli , Mattia	F.08
Zornoza Encabo , Beatriz	O.082,O.085
Zuliani , Alessio	P.097,P.117

ORGANIZA:



ORGANISMOS COLABORADORES:



ENTIDADES COLABORADORAS:

