

# II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT

## CATÁLISIS COMO HERRAMIENTA EN PROCESOS SOSTENIBLES



II Encuentro de  
Jóvenes investigadores  
de la SECAT

CIUDAD REAL' 16

**Programa Científico y  
Libro de Actas**

Ciudad Real, 27-29 de Junio 2016



# **II ENCUENTRO DE JÓVENES INVESTIGADORES DE LA SECAT**

**CATÁLISIS COMO HERRAMIENTA EN PROCESOS  
SOSTENIBLES**

Programa Científico y Libro de Actas



CIUDAD REAL, 27-29 DE JUNIO DE 2016

## **II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT**

Primera Edición, 2016

ISBN: 978-84-608-8766-9

## ORGANISMOS Y ENTIDADES COLABORADORAS

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS

UNIVERSIDAD DE CASTILLA LA MANCHA

ASOCIACIÓN CASTELLANO MANCHEGA DE INGENIEROS  
QUÍMICOS

COLEGIO OFICIAL DE PROFESIONALES DE INGENIERÍA  
QUÍMICA DE CASTILLA LA MANCHA

GOMENSORO

AGILENT

MERVILAB

IBERFLUID INSTRUMENTS

PID ENG&TECH

CASELLA

AIRPRODUCTS

ANÁLISIS VÍNICOS

IESMAT QUANTACROME

MITBIS

FERTIBERIA

ANDALUCÍA TRAVEL

RENFE

## COMITÉ ORGANIZADOR

José Manuel López Nieto  
*Presidente de la Sociedad Española de  
Catálisis*

M<sup>a</sup> Ángeles Larrubia Vargas  
*Secretaria de la Sociedad Española de  
Catálisis*

Francisco J. Plou Gasca  
*Tesorero de la Sociedad Española de  
Catálisis*

José Luis Valverde Palomino  
*Universidad de Castilla La Mancha*

Ana Raquel De la Osa Puebla  
*Universidad de Castilla La Mancha*

Antonio De Lucas Consuegra  
*Universidad de Castilla La Mancha*

Antonio Nieto-Márquez Ballesteros  
*Universidad Politécnica de Madrid*

Beñat Pereda Ayo  
*Universidad del País Vasco*

Elena Jiménez Barrera  
*Instituto de Materiales de Sevilla*

Manuel Mora Márquez  
*Universidad de Córdoba*

María Linares Serrano  
*Universidad Rey Juan Carlos*

María del Rocío Díaz Rey  
*Instituto de Tecnología Química*

Marina Cortés Reyes  
*Universidad de Málaga*

Rafael Carlos Estévez Toledano  
*Universidad de Córdoba*

# COMITÉ CIENTÍFICO

## PRESIDENTE

Juan Ramón González Velasco

*Universidad del País Vasco, UPV/EHU*

Agustín Bueno López  
*Universidad de Alicante*

José Antonio Casas de Pedro  
*Universidad Autónoma de Madrid*

Ana M<sup>a</sup> Bahamonde Santos  
*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC*

José Antonio Odriozola Gordón  
*Universidad de Sevilla*

Antonio De Lucas Consuegra  
*Universidad de Castilla la Mancha*

Juan Ángel Botas Echevarria  
*Universidad Rey Juan Carlos*

Antonio Guerrero Ruiz  
*UNED*

Juana M. Frontela Delgado  
*CEPSA*

Arturo Martínez Arias  
*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC*

Luís J. Alemany Arrebola  
*Universidad de Málaga*

Antonio Monzón Bescos  
*Universidad de Zaragoza*

Manuel Mora Márquez  
*Universidad de Córdoba*

Antonio Nieto-Márquez Ballesteros  
*Universidad Politécnica de Madrid*

Marcelo E. Domine  
*Universidad Politécnica de Valencia, UPV-CSIC*

Beñat Pereda Ayo  
*Universidad del País Vasco, UPV/EHU*

María Jesús Lázaro Elorri  
*Instituto de Carboquímica-CSIC*

Carlos Márquez Álvarez  
*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC*

María Pilar González Marcos  
*Universidad del País Vasco*

Antonio Sepúlveda Escribano  
*Universidad de Alicante*

Mario Montes Ramírez  
*Universidad del País Vasco*

César Jiménez Sanchidrián  
*Universidad de Córdoba*

Miguel Ángel Cauqui Montilla  
*Universidad de Cádiz*

David Serrano Granados  
*Universidad Rey Juan Carlos*

Miguel Ángel Centeno Gallego  
*Centro de investigaciones científicas, Sevilla*

Antonio Chica Lara  
*Universidad Politécnica de Valencia, UPV-CSIC*

Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz  
*Universidad del País Vasco, UPV/EHU*

Enrique García Bordejé  
*Instituto de Carboquímica-CSIC*

Enrique Sastre de Andrés  
*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC*

Felipa M. Bautista Rubio  
*Universidad de Córdoba*

Inmaculada Rodríguez Ramos  
*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC*

Joaquín Coronas Ceresuela  
*Universidad de Zaragoza*

Miguel Antonio Peña Jiménez  
*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC*

NarcísHoms Martí  
*Universidad Autónoma de Barcelona*

Paula Sánchez Paredes  
*Universidad de Castilla la Mancha*

Pedro Maireles Torres  
*Universidad de Málaga*

Salvador Ordóñez García  
*Universidad de Oviedo*

Este encuentro se realiza con la intención de fomentar la difusión de la investigación en el ámbito de la Catálisis realizada por las nuevas generaciones de investigadores miembros de la Sociedad, así como promover la cooperación entre jóvenes científicos; dando continuidad a las actividades de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT).

La SECAT, en su deseo de impulsar y hacer promoción de distintas actividades, ha facilitado la edición de este libro de actas, en el que se recogen las contribuciones científicas presentadas en este II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT celebrado en 2016 en Ciudad Real. Este conjunto de comunicaciones constituye un diagnóstico de las líneas de investigación desarrolladas por los distintos grupos participantes y se encuadran en el lema del evento científico que también da título a la obra Catálisis como herramientas en procesos sostenibles. Tras el éxito del primer encuentro celebrado en Málaga en 2014, esta segunda edición desea plasmar la labor diaria que realiza el conjunto de los jóvenes investigadores y que sirva de impulso para el fomento y la promoción de la Catálisis

El Comité Organizador

# Motivación y objetivos

---

La formación es vital para el desarrollo de un buen joven investigador, y es precisamente en este aspecto, el formativo, en el que incide el *II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis*. Este encuentro está dirigido a investigadores en su etapa inicial de doctorado o recién graduados que comiencen su andadura científica.

Entendemos la formación desde un punto de vista integral, compuesta por competencias científicas del ámbito de la catálisis. Estas se trabajarán a lo largo del programa del encuentro que se muestra a continuación compuesto por distintas sesiones orales agrupadas por temáticas. Así mismo el programa concluye con una visita a las instalaciones del complejo químico-industrial de Fertiberia en Puertollano donde se podrá analizar de forma práctica el funcionamiento de reactores catalíticos aplicados a la industria de los fertilizantes.

Aparte de la formación, el encuentro también tiene un objetivo de identificación de compañeros que desarrollen sus investigaciones en temáticas afines y, en general, de hermanamiento de la comunidad.



PROGRAMA DEL ENCUENTRO		
	LUNES 27 DE JUNIO	MARTES 28 DE JUNIO
9:00		Keynote 1: Juan Carlos Serrano, Abengoa Reserach
9:30		Sesión oral 3: O8-O10, F18-F22
10:00		Descanso/Café
10:30	RECEPCIÓN PARTICIPANTES HOTEL DOÑA CARLOTA	
11:00		
11:30		
12:00	ACTO INAUGURAL (AULA MAGNA)	keynote 2: Javier García Martínez, Molecular Nanotechnology Lab., UA
12:30	CHARLA INAUGURAL	
13:00	Prof. Luis Alemany, Universidad de Málaga	Sesión oral 4: O11-O13, F23-F26
13:30		
14:00	Comida	Comida
14:30		
15:00		
15:30	Sesión oral 1: O1-O3, F1-F9	Keynote 3: María Ángeles Romero Vázquez, CEPSA
16:00		
16:30		
17:00	Descanso/Café	Sesión oral 5: O14-O15, F27-F35
17:30		
18:00		
18:30	Sesión oral 2: O4-O7, F10-F17	Sesión de posters Hotel Doña Carlota
19:00		
19:30		
20:00		
20:30	Cena	Cena
		Charla explicativa personal de Fertiberia (Aula Magna UCLM), José Ramón Serrano Felipe. Catalizadores en la industria de los fertilizantes
		Visita Instalaciones de Fertiberia (Puertollano)
		Comida
		Regreso
		MÉRCOLES 29 DE JUNIO

## PROGRAMA DEL ENCUENTRO

LUNES 27 DE JUNIO

---

SESIÓN DE MAÑANA

**De 10:00 a 12:00**

Recepción de participantes y entrega de documentación en el hotel Doña Carlota

**De 12:00 a 12:30**

**Acto Inaugural** Aula Magna de la Universidad de Castilla La Mancha

**De 12:30 a 13:30**

**Charla Inaugural.** Promesas emergentes y mapa de ruta en catálisis y sostenibilidad en el Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT

*Ponente:* Luis J. Alemany Arrebola, Universidad de Málaga

*Moderador:* José Manuel López Nieto

SESIÓN DE TARDE

**De 15:00 a 17:00**

**Sesión 1:** *Moderadores:* Juan Ramón González Velasco, José Luis Valverde Palomino

O1 Síntesis Directa de la Estructura MWW Deslaminada (DS-ITQ-2).

*V. J. Margarit, M. E. Martínez, M. T. Navarro, C. Martínez, A. Corma.*

O2 Nueva ruta sintética para la obtención de la zeolita ITQ-27.

*J. Simancas, R. Simancas, P. Bereciartua, J. L. Jordá, A. Vidal-Moya, F. Rey.*

O3 Influencia del tamaño de partícula de platino en catalizadores soportados sobre xerogeles de carbón para la hidrogenación de citral.

*E. Bailón-García, A. F. Pérez-Cadenas, F. J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín.*

- F1 Generación de nanoestructuras carbonosas sobre superficies y micromonolitos metálicos.  
*J.L. Santos, P. Navarro, J.A. Odriozola y M.A. Centeno.*
- F2 Síntesis de la zeolita SSZ-39 nanocristalina y su aplicación como catalizador para el proceso de metanol a olefinas.  
*N. Martín, Z. Li, J. Martínez-Triguero, M. Moliner, A. Corma.*
- F3 Especies superficiales sobre un catalizador modelo para Fischer-Tropsch: influencia del agua.  
*E.M.Jimenez-Barrera, P.Bazin, F.Romero-Sarria, M.Daturi, J.A.Odriozola.*
- F4 Estudio in situ de la activación de catalizadores basados en paladio por XAS.  
*C. Wittee-Lopes, J.L. Cerrillo, A.E. Palomares, F. Rey.*
- F5 Síntesis y funcionalización de aerogeles para su uso en catálisis y almacenamiento de H<sub>2</sub>.  
*L.M. Sanz-Moral, M. Rueda, A. Navarrete, A. Romero, A. Nieto-Márquez y Á Martín.*
- F6 Transformaciones cristalinas de un polímero de coordinación laminar basado en Zn(II).  
*A. Perea-Cachero, B. Seoane, B. Diosdado, C. Téllez, J. Coronas.*
- F7 Síntesis y caracterización de nanopartículas de MgO, ZrO<sub>2</sub>, y óxidos mixtos MgO-ZrO<sub>2</sub> a través del método de microemulsión y sol-gel.  
*A. Parejas, V. Montes, J. Hidalgo, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano.*
- F8 Nanoestructuras superficiales basadas en CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> estabilizado con calcio. Preparación, caracterización y estudio de sus propiedades REDOX.  
*D. Goma, J.J. Calvino, J.J. Delgado y M.A. Cauqui.*
- F9 Oligomerización de olefinas para la producción de combustibles líquidos sintéticos.  
*M.R. Díaz-Rey, C. Martínez, E. Doskocil, A. Corma.*

## De 17:30 a 19:30

**Sesión 2:** Moderadores: Paula Sánchez Paredes, Luis J. Alemany Arrebola

- O4 Optimización del catalizador Mo/HZSM-5/Bentonita para la reacción de aromatización de metano en reactores de lecho fluidizado.  
*J. Lasobras, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, A. Jimenez, M. da Silva, M.J. Franco, I. Barrio, J. Lázaro.*

- O5 Producción de H<sub>2</sub> por descomposición de metano empleando materiales silíceos como catalizadores.  
*G. Gómez-Pozuelo, J.A. Botas, D.P. Serrano, P. Pizarro.*
- O6 Modulación de la selectividad hacia ácido levulínico/5-hidroximetilfurfural en la deshidratación de la glucosa mediante combinación de catálisis homogénea y heterogénea.  
*D. Garcés, E. Díaz, S. Ordóñez.*
- O7 Catalizadores Fischer-Tropsch para baja relación H<sub>2</sub>/CO.  
*A. Egaña, O. Sanz, A. Moral, F. Bimbela, L.M. Gandía, M. Montes.*
- F10 Preparación y caracterización de catalizadores nanoestructurados tipo core@shell de ceria soportada sobre circonia y circonia estabilizada con Ytria.  
*A. Barroso-Bogeat, G. Blanco, J.M. Pintado, A.B. Hungría, J.J. Calvino.*
- F11 Catalizadores Ni/Zeolita para metanación de CO<sub>2</sub>.  
*A. Quindimil, B. Pereda-Ayo, U. De la Torre, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco.*
- F12 Producción de biocombustibles mediante hidrodeshidrogenación de ácido oleico sobre Ru/ CMK-3.  
*M. López-Domínguez, J. Fdez-Quílez, B. Paredes, D.P. Serrano, J.A. Botas, J.M. Escola.*
- F13 Producción de combustibles solares mediante el desarrollo de perovskitas con capacidad redox para la disociación termoquímica de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.  
*D. Sastre, A. J. Carrillo, D. P. Serrano, P. Pizarro, J.M. Coronado.*
- F14 Catalizadores CuO/Criptomelanocomo alternativa a CuO/Ceria para la oxidación preferente de CO.  
*A. Davó Quiñonero, D. Lozano Castelló, A. Bueno López.*
- F15 Influencia catalítica en el proceso de pirólisis de biomasa lignocelulósica en termobalanza a presión.  
*M. Puig-Gamero, M. Fernández-López, J.L. Valverde, L. Sánchez-Silva.*
- F16 Efecto de la adición de metales de transición al catalizador de óxidos mixtos de Mg-Al sobre la actividad catalítica en la condensación de etanol.  
*J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez.*

F17 Desarrollo de catalizadores basados en cobalto y aluminio para la oxidación parcial de metano.

*A. Moral, F. Bimbela, L.M. Gandía.*

## MARTES 28 DE JUNIO

---

### SESIÓN DE MAÑANA

#### De 9:00 a 9:30

**Charla Keynote 1.** Catálisis heterogénea para la conversión de moléculas derivadas de la biomasa en hidrocarburos líquidos

*Ponente:* Juan Carlos Serrano, Abengoa Research

*Moderador:* Antonio de Lucas Consuegra

#### De 9:30 a 11:00

**Sesión 3:** *Moderadores:* Fernando Dorado Fernández, Manuel Mora Márquez

O8 Estudio del comportamiento de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  en diferentes estrategias de reformado de metano.

*M. Gil-Calvo, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez Ortiz, R. López-Fonseca.*

O9 Hidrogenación de  $\text{CO}_2$  hacia  $\text{CH}_3\text{OH}$ : influencia del tipo de nanofibra en la formación de la aleación PdZn.

*J. Díez-Ramírez, F. Dorado, J.L. Valverde, P. Sánchez.*

O10 Catalizadores Cu/SAPO-34 preparados por intercambio iónico en estado sólido para la eliminación de  $\text{NO}_x$  de corrientes de escape de motores diésel.

*M. Urrutxua, B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, J.R. González-Velasco.*

F18 Producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  con metales nobles soportados en  $\text{TiO}_2$ .

*J. Hidalgo-Carrillo, F.J. Lopez-Tenllado, E. Sánchez - López, A. Parejas, A. Marinas, J.F. Urbano y J.M. Marinas.*

F19 Combustión catalítica de carbonilla empleando titanatos de estroncio preparados mediante infiltración en cristales coloidales de polimetilmetacrilato.

*V. Alcalde Santiago, A. Davó Quiñonero, D. Lozano Castelló, A. Bueno López.*

- F20 Reducción catalítica de bromatos empleando catalizadores de Pd.  
*J. L. Cerrillo, C. Wittee, E. Palomares, F. Rey.*
- F21 Perovskitas de Co dopadas con Sr como alternativa al Pt para la eliminación de NO<sub>x</sub> en motores diésel.  
*J. A. Onrubia-Calvo, B. Pereda-Ayo, U. De-La-Torre, Z. Boukha, J. R. González-Velasco.*
- F22 Tecnologías acopladas DeNO<sub>x</sub> para amortiguar las emisiones de los nuevos biocombustibles.  
*M. Cortés-Reyes, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, M. González, J.A. Auñón, L.J. Alemany.*

### De 12:00 a 12:30

**Charla Keynote 2.** Descubrimiento, escalado y comercialización de una nueva familia de catalizadores

*Ponente:* Javier García Martínez, Molecular NanotechnologyLab., UA

*Moderador:* Antonio Nieto Márquez

### De 12:30 a 14:00

**Sesión 4: Moderadores:** Amaya Romero Izquierdo, Beñat Pereda Ayo

- O11 Influence of force fields on the selective diffusion of para-xylene over ortho-xylene in 10-ring zeolites.  
*J. Toda, A. Corma, R.H. Abudawoud, M.S. Elanany, I.M. Al-Zahrani, G. Sastre.*
- O12 Hidrodesoxigenación/hidrogenación en fase acuosa de compuestos fenólicos derivados de lignina mediante catalizadores basados en Pd Y Pt.  
*M. Chávez-Sifontes, M. E. Domine.*
- O13 Mejora de la actividad antioxidante en nanocubos de óxidos mixtos de lantano y cerio.  
*Susana Fernandez-Garcia, LeiJiang, Miguel Tinoco, Ana B. Hungria, Juan Han, Ginesa Blanco, Jose J. Calvino, XiaoweiChen.*
- F23 Deshidratación oxidativa de glicerol empleando catalizadores basados en Wolframio preparados por el método sol-gel no hidrolítico.  
*Lamia Nadji, Amada Masso, Rachidissaadi, Jose M. Lopez Nieto.*

- F24 Estudio catalítico de la deshidratación de sorbitol a isosorbida en presencia de resinas ácidas.  
*M.J. Ginés Molina, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, J. Santamaría González, P. Maireles Torres.*
- F25 Aplicación catalítica de zeolitas beta nanocristalinas con alto contenido en sílice en alquilación de benceno con propileno.  
*M.E.Martínez-Armero, R.Martínez-Franco, M.Moliner, C.Martínez, A.Corma.*
- F26 Hidrolisis de pulpa de remolacha en agua supercrítica como pretratamiento a la producción de etilenglicol sobre Ru/MCM-48.  
*A. Romero, D. Cantero, C. Martínez, A. Nieto-Márquez, E. Alonso, M.J. Cocero.*

## SESIÓN DE TARDE

**De 15:30 a 16:00**

**Charla Keynote 3.** El papel de la I+D aplicada en la optimización de sistemas catalíticos en la industria del refino y petroquímica

*Ponente:* María Ángeles Romero Vázquez, CEPSA

*Moderador:* María Linares Serrano

**De 16:00 a 18:00**

**Sesión 5:** *Moderadores:* Miguel Angel Gutierrez, Miguel Ángel Centeno

- O14 Deshidratación de glucosa a 5-hidroximetilfurfural en presencia de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
*C. García-Sancho, I. Fúnez-Núñez, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres.*
- O15 In situ SO<sub>3</sub>H-Etano PMO: un eficaz catalizador reciclable para catálisis ácida.  
*D. Esquivel, M. I. López, D. Cosano, J. Amaro, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero.*
- F27 Evaluación de la actividad catalítica de materiales MOF en la reacción de condensación de Knoevenagel.  
*P. Leo, G. Calleja, F. Martínez, G. Orcajo, D. Briones.*
- F28 Óxidos de zinc preparados por tres procedimientos diferentes: actividad fotocatalítica comparada bajo iluminación UV.

*C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, M. Macias.*

F29 Hidrogenación de dióxido de carbono mediante activación por resonancia de plasmones.

*S.Muñoz, A.Navarrete, L.M.Sanz-Moral, A.Martín, M.J.Cocero.*

F30 Oxygen dissociation on copper clusters: the role of cluster size and shape, and the influence of water.

*E. Fernández, M. Boronat, A. Corma.*

F31 Evaluación de diferentes sistemas fotocatalíticos basados en TiO<sub>2</sub> y/o hierro metálico para la eliminación de Arsénico en sistemas acuosos.

*J.M. Ruez, Y. Segura, A. Arencibia, J.M. Arsuaga, M.J. López-Muñoz.*

F32 Transformación aeróbica de etanol con bronces de Wolframio soportados en KIT-6.

*L. Ruiz Rodríguez, N. La Salvia, D. Delgado, J.M. López Nieto.*

F33 Síntesis de grafeno mediante el método CVD usando hierro como catalizador.

*M.P. Lavin-Lopez, J.L. Valverde, M. Fernandez-Diaz, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva, A. Romero.*

F34 Síntesis y estudio de las propiedades de fibra macroscópica de nanotubos de carbono mediante catálisis heterogénea.

*V. Requero, B.Aleman, B. Mas, E.Senokos, J.J. Vilatela.*

F35 Proceso combinado de adsorción-ultrasonidos y peroxidación catalítica de Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) con materiales carbonosos.

*A.Esteban-Arranz, M.Pérez-Cadenas, A.Guerrero-Ruiz.*

**De 18:00 a 19:30**

**Sesión de posters** Hotel Doña Carlota

P1 Preparación y actividad de nanopartículas de oro estabilizadas con arcillas y soportada sobre CeO<sub>2</sub> para aplicaciones catalíticas.

*M.Chenouf, F. Ammari, S. Ivanova, J.A. Odriozola.*

- P2 Preparación y caracterización de catalizadores de espinela de níquel para reformado en fase acuosa de glicerol.  
*A. Morales-Marín, A.J. Reynoso, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.L. Ayastuy.*
- P3 Síntesis por microondas de materiales híbridos orgánico-inorgánicos quirales.  
*D. Cosano, M. I. López, M. D. Esquivel, F. J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz.*
- P4 Catalizadores basados en óxidos de wolframio para la transformación selectiva de alcoholes.  
*D. Delgado, L. Ruiz Rodríguez, M.D. Soriano, A. Chieragato, J.M. López Nieto.*
- P5 Materiales mesoestructurados de morfología helicoidal como catalizadores en la acilación del 2- Metoxinaftaleno.  
*M. Linares, V. Morales, D. P. Serrano, R. A. García.*
- P6 Síntesis del precursor zeolítico laminar HPM-2 con una fuente alternativa de Silicio.  
*R. T. Rigo, M. A. Cambor.*
- P7 Nanopartículas Pt<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub>: síntesis de un catalizador modelo para la purificación de corrientes de H<sub>2</sub>.  
*R. Castillo, M.A. Centeno, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola.*
- P8 Study of CuOZnO-based catalysts for the methanol steam reforming. The effect of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> promoters.  
*X. Liu, J. Toyir, P. Ramirez de la Piscina, N. Homs.*
- P9 Electrocatalizadores basados en grafenos dopados para pilas de combustible.  
*G. Lemes, S. Pérez-Rodríguez, A. Borrero, J.M. Luque, M.V. Martínez-Huerta, E. Pastor, M.J. Lázaro.*
- P10 Efecto de impurezas de la glicerina en el proceso de acetalización para la obtención de aditivos oxigenados para combustibles.  
*A. Cornejo, I. Barrio, M. Campoy, S. Domínguez, J.C. Perdomo, M. da Silva, J. Lázaro, B. Navarrete.*
- P11 Midiendo la temperatura correcta en reactores de laboratorio.  
*V. Blay, L. Bobadilla, C. Martínez, P. J. Miguel, A. Corma.*
- P12 Fotorreducción de CO<sub>2</sub> por medio de catalizadores híbridos  
*P. Reñones, F. Fresno, M. Liras, L. Collado, V. A. de la Peña O'Shea.*

- P13 Formación de materiales nanocarbonosos mediante descomposición catalítica de metano sobre catalizadores Ni-Mo/CB.  
*M. P. Tarifa, F. Cazaña, V. Sebastián, N. Latorre, E. Romeo.*
- P14 Hidrogenación selectiva de CO<sub>2</sub> mediante catalizadores de níquel soportados sobre sepiolita natural.  
*C. Cerdá-Moreno, A. Chica.*
- P15 Estudio de la disposición del catalizador CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ H-ZSM5 para la síntesis directa de dimetiléter.  
*I. Pérez-Miqueo, O. Sanz, M. Montes.*
- P16 Hidrodesoxigenación catalítica (HDO) de guayacol sobre catalizadores de Ni<sub>2</sub>P soportado sobre zeolitas de distinta dimensionalidad.  
*S. Gutiérrez, A. Berenguer, I. Moreno, J.M. Coronado, P. Pizarro, C. Ochoa-Hernández, J. Čejka, D.P. Serrano.*
- P17 Efecto de la zeolita MCM-22 en la pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica.  
*S. Jiménez, C. Ochoa-Hernandez, J. Feroso, Juan M. Coronado, P. Pizarro, J.Čejka, D.P. Serrano.*
- P18 Transformaciones catalíticas de compuestos oxigenados presentes en efluentes acuosos derivados de la biomasa en productos de interés.  
*A. Fernández-Arroyo Naranjo, M. E. Domine.*
- P19 Pirólisis rápida catalítica de astillas de eucalipto sobre catalizadores de ZnO soportado sobre ZSM-5 de porosidad jerarquizada.  
*H. Hernando, J. Feroso, P. Jana, I. Moreno, P. Pizarro, J. M. Coronado, D. P. Serrano.*
- P20 Comparación de los procesos de pirólisis y gasificación de biomasa de origen animal vía catalítica y no catalítica.  
*M. Fernandez-Lopez, M. Puig-Gamero, J.L. Valverde y L. Sánchez-Silva.*
- P21 Reformado catalítico seco de biogás en reactores de lecho fluidizado: intensificación del proceso.  
*P.Ugarte, P.Durán, J.Lasobras, J.Herguido, M.Menéndez.*
- P22 Estudio de catalizadores nanoestructurados de óxido de cerio soportados sobre óxido de magnesio con bajo contenido en lantánido en la reacción de oxidación de metano.  
*J. J. Sánchez, M.P.Yeste, M. Tinoco, A.B. Hungría, J.J. Calvino.*

- P23 Deshidroxilación de fenol asistida por isopropanol sobre níquel raney y zeolita beta.  
*A.M. García-Minguillán, L. Briones, J.A. Botas, J.M. Escola, D.P. Serrano.*
- P24 Aprovechamiento de celulosa mediante hidrogenación hidrolítica con catalizadores basados en materiales de carbón.  
*F. Azar, J.X. Flores-Lasluisa, M.D. Adsuar-García, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez.*
- P25 Proceso de conversión hidrotermal de dióxido de carbono a ácido fórmico con zinc.  
*D. Román, A. Navarrete, A. Nieto, A. Martín, M.D. Bermejo.*
- P26 Hidrodesoxigenación de fenol con fosfuros bimetálicos de níquel y hierro.  
*E. Rodríguez-Aguado, A. Infantes-Molina, D. Ballesteros-Plata, JA. Cecilia y E. Rodríguez-Castellón.*
- P27 Combustión catalítica de CH<sub>4</sub> procedente de motores de gas natural sobre óxido de cobalto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.  
*A. Choya, C. Jiménez-González, M. Gil-Calvo, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca.*
- P28 Estudio de catalizadores bifuncionales de Pt(Pd)Mo soportados en sílice para reducir el contenido en oxígeno del bio-oil derivado de la biomasa.  
*D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina, M. Rodríguez-Cuadrado, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, E. Rodríguez-Castellón.*
- P29 Avances en la comprensión a nivel fundamental de la formación de productos nitrogenados durante el proceso De-NO<sub>x</sub> en catalizadores basados en ceria.  
*J. Giménez Mañogil, J.C. Martínez Munuera, A. García García, R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti.*
- P30 Mecanismo de eliminación del Sooten contacto con catalizadores De-NO<sub>x</sub>.  
*M. Pinzón-García, M. Cortés-Reyes, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany.*
- P31 Estudio de características ácidas para sistemas Cu-SAPO-34 con aplicaciones SCR.  
*S. Gómez de la Fuente, M. Cortés-Reyes, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany.*
- P32 Catalizadores BaMO<sub>3</sub> (M=Mn, Fe, Co) para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>.  
*S.Lillo, V. Albaladejo, M.J. Illán.*
- P33 Catalizadores BaMn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> para la eliminación de carbonilla diésel.  
*V. Torregrosa, V. Albaladejo, M.J. Illán.*

- P34 Mejora de la producción de combustibles sintéticos FT mediante el sistema en cascada Co-mCa/ $\beta$ -SiC// $x\beta$ .  
*A.R. de la Osa, E. Ruiz-López, J.L. Valverde, P. Sánchez.*
- P35 Catalizadores de Cu/CeO<sub>2</sub> para la hidrogenación de furfural en fase gas  
*C. P. Jiménez-Gómez, J. A. Cecilia-Buenestado, I. Márquez-Rodríguez, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres.*
- P36 Influencia de las propiedades del TiO<sub>2</sub> sintetizado por microemulsión en el comportamiento catalítico de catalizadores CoRu/TiO<sub>2</sub> en la síntesis de Fischer-Tropsch.  
*F. Bertella, A. Martínez.*
- P37 Hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados para la síntesis de compuestos de alto valor añadido vía procesos electroquímicos de membrana.  
*M.J. Torres, A.R. De La Osa, A. De Lucas-Consuegra, J.L. Valverde, P. Sánchez.*
- P38 Uso de materiales periódicos mesoporososorganosilícicos (PMOs) funcionalizados con grupos tioles como soportes para la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki.  
*M.I. López, D. Esquivel, M. Mora, D. Cosano, J. Amaro, J.R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero.*
- P39 Nuevas rutas electrocatalíticas de producción de hidrógeno de elevada pureza.  
*A. B. Calcerrada, A. R. de la Osa, F. Dorado, J. L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra.*
- P40 Empleo de microondas en la reacción catalítica de eterificación de glicerina con tert-butanol.  
*R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista.*
- P41 Síntesis y caracterización de semiconductores nanoestructurados de óxidos metálicos (ZnO) dopados con tierras raras y metales de transición para aplicaciones fotocatalíticas.  
*L. Muñoz, C. López, A. Sierra-Fernández, O. Milosevic, M.E. Rabanal.*
- P42 Producción de ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos (FAMEs y FAEEs) a partir de la microalga *Nannochloropsis gaditana* mediante catálisis ácida heterogénea.  
*A. Sánchez-Bayo, G. Vicente, L.F. Bautista, R. Rodríguez, V. Morales.*
- P43 Sistemas catalíticos avanzados para la transformación sostenible de biomasa celulósica en bioproductos de alto valor añadido.  
*C. López-Aguado, J. A. Melero, G. Morales, J. Iglesias, M. Paniagua, B. Hernández.*

- P44 Geles de carbón dopados con cobalto como eletro-catalizadores para la reducción de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos.  
*J. Castelo-Quibén, A. Abdelwahab, A. Elmouwahidi, F.J. Maldonado-Hódar, M. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín y A.F. Pérez-Cadenas.*
- P45 Deshidratación de sorbitol a isosorbida mediante catalizadores heterogéneos ácidos.  
*A. Cubo, R. Sánchez-Vázquez, J. Moreno, G. Morales, J. Iglesias, J.A. Melero.*

## MIÉRCOLES 29 DE JUNIO

---

### **De 9:30 a 10:30**

Aula Magna UCLM. Catalizadores en la industria de los fertilizantes

*Ponente:* José Ramón Serrano Felipe

*Moderador:* Ana Raquel de la Osa Puebla

### **De 10:30 a 14:30**

Visita Instalaciones Fertiberia, Puertollano

## LISTADO DE CONTRIBUCIONES

	<b>Paginas</b>
Charla Inaugural	1
Comunicaciones Keynotes (K1-K3)	2-4
Comunicaciones Orales (O1-O14)	5-19
Comunicaciones Flash (F1-F37)	21-56
Comunicaciones Póster (P1-P45)	57-101

**CHARLA INAUGURAL**





## PROMESAS EMERGENTES y MAPA DE RUTA EN CATALISIS y SOSTENIBILIDAD en el ENCUENTRO DE JÓVENES INVESTIGADORES de la SECAT

Luis J. Alemany

*Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos, s/n. Universidad de Málaga.*

[luijo@uma.es](mailto:luijo@uma.es)

Tal y como refleja el lema de la reunión científica *catálisis como herramienta en procesos sostenibles* queda evidenciado el espíritu que se ha querido imprimir a este tipo de encuentros: lugar de reunión de promesas emergentes que promueve la búsqueda del equilibrio entre pasión e ilusión por la investigación científica y el pragmatismo funcional en Catálisis.

Inicialmente y conceptualmente el encuentro fue diseñado con el objetivo de promover entre los participantes la atracción por la investigación, el desarrollo de conocimientos y competencias, y un lugar dónde la participación, convivencia y la cooperación entre jóvenes científicos sirve de impulso para el fomento y la promoción en esta disciplina. Es una nueva oportunidad que permite realizar un diagnóstico temporal de las líneas de investigación en Catálisis y en España y aunque no tiene un carácter homogéneo y quizás podría resultar mejor distribuido, sí que plasma la labor diaria realizada por el conjunto de investigadores.

Un catalizador supone una combinación de éxito entre energía y sostenibilidad, puesto que facilita una ruta energéticamente más favorable y una economía atómica; desembocando en un proceso de producción globalmente más eficiente. Así que, la catálisis es una disciplina crucial cuando se trata de proporcionar la base científica y tecnológica para nuevos desarrollos y procesos de producción mejorados; que sin duda requiere de una inversión continua y un desafío para posicionamiento en el sector. Si bien el progreso significativo en el diseño efectivo de un catalizador se puede hacer mediante la aproximación racional o mejoras de ingeniería paso a paso y que resolvemos de una manera *ad-hoc*, podría decirse que el *¿cómo descubrir?* está en el corazón del proceso científico y en la minimización de incertidumbres.

En su Programa Marco Horizonte 2020, la Unión Europea define siete retos sociales que guiarán los esfuerzos de la investigación en los próximos años y la catálisis está presente en la mayoría de éstos. Aquellos temas que actualmente desarrolla la comunidad catalítica y en los que probablemente nos podamos sentir identificados considerando dos criterios: el de desarrollos que ayuden a resolver retos tecnológicos y el de los nuevos procesos de producción segura, limpia y eficiente, dan lugar a un escenario en el que están reflejados los retos científicos y tecnológicos actuales, las oportunidades en catálisis heterogénea y las posibles futuras investigaciones y un panorama de los resultados que pueden ofrecer; desembocando en un mapa de ruta *Catálisis y Sostenibilidad* de la Sociedad Española de Catálisis.

### Agradecimientos

El autor quiere mostrar su agradecimiento a la Sociedad Española de Catálisis y al Comité Organizador y Científico del II Encuentro de Jóvenes Investigadores, JJII2016, por la invitación para esta intervención y al grupo de investigación con quienes comparte muchas experiencias.





**COMUNICACIONES**  
**KEYNOTES**



## K1 **Catalisis heterogenea para la conversion de moléculas derivadas de la biomasa en hidrocarburos liquidos**

**Juan Carlos Serrano-Ruiz,**

Abengoa Research, Sevilla, España.

[jcserrano@ua.es](mailto:jcserrano@ua.es)

Los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) son la principal fuente de energía de nuestra sociedad. El uso a gran escala de combustibles fósiles, sin embargo, conlleva una serie de importantes problemas económicos, políticos y medioambientales que pueden ser solucionados mediante la utilización de energías renovables. De entre todas las energías renovables, la biomasa es la única fuente de carbón orgánico disponible en la Tierra, y, por tanto, es potencialmente el sustituto ideal del petróleo en la producción de combustibles y productos químicos. Los biocombustibles más utilizados en la actualidad son el biodiesel y el bioetanol, ambos derivados de materias primas de naturaleza comestible, y que se usan como sustitutivos oxigenados de combustibles derivados del petróleo como el diesel y la gasolina, respectivamente. Una alternativa interesante que está adquiriendo mayor relevancia en los últimos años consiste en transformar la biomasa en hidrocarburos líquidos (HL) idénticos a los usados actualmente en la flota de transporte, los llamados hidrocarburos verdes. Comparados con los biocombustibles convencionales como el biodiesel y el bioetanol, los hidrocarburos verdes tienen una serie de ventajas: (i) son 100% compatibles con la infraestructura actual de transportes; (ii) tienen densidades energéticas similares a los combustibles derivados del petróleo; (iii) son hidrófobos y por tanto no absorben agua.

Las principales rutas para la producción de HL a partir de lignocelulosa son gasificación, pirólisis y pretratamiento/hidrólisis. Por medio de estas tecnologías, la lignocelulosa puede ser convertida en fracciones líquidas (bioaceite, disoluciones acuosas de azúcares) o gaseosas (gas de síntesis) más simples que son posteriormente transformadas en HL mediante rutas catalíticas. La presente charla pretende dar una visión de las rutas catalíticas existentes actualmente para la transformación de moléculas derivadas de la biomasa (glucosa, sorbitol, ácido levulínico,  $\gamma$ -valerolactona, ácido láctico) en HL idénticos a los usados en la actualidad en el sector del transporte. La gran mayoría de estas tecnologías fueron desarrolladas durante mi estancia postdoctoral en la Universidad de Wisconsin-Madison. Todas estas tecnologías catalíticas combinan reacciones de desoxigenación (deshidratación, decarbonilación, decarboxilación) con procesos de acoplamiento C-C (condensación aldólica, oligomerización de olefinas, cetonización) para ajustar la estructura química y peso molecular del combustible final hacia aplicaciones de gasolina, diesel o combustible de aviación.

## Descubrimiento, escalado y comercialización de una nueva familia de catalizadores

K2

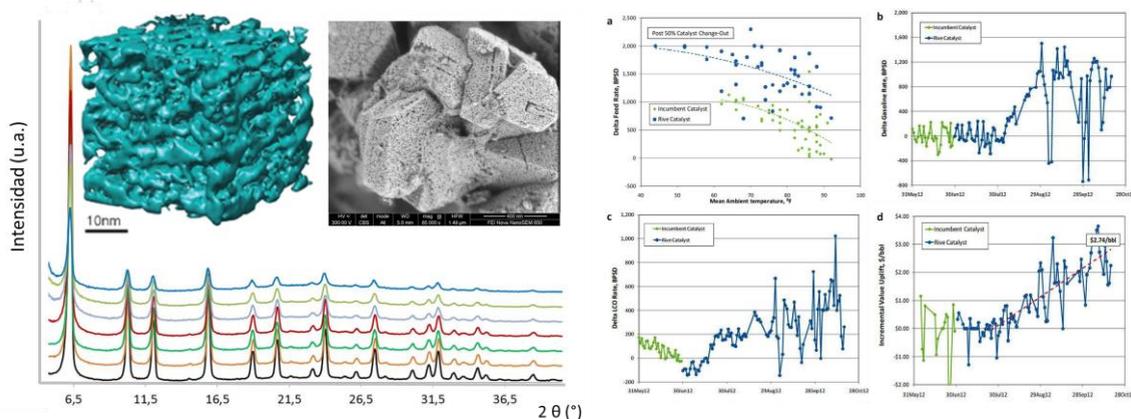
J. García-Martínez

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Alicante, 03690. España  
 Rive Technology, 1 Deer Park Drive, Suite A, Monmouth Junction, NJ 08852. EEUU  
[j.garcia@ua.es](mailto:j.garcia@ua.es), [www.nanomol.es](http://www.nanomol.es), [www.rivetechonology.com](http://www.rivetechonology.com)

El pequeño tamaño de los microporos de las zeolitas dificulta la entrada y salida de las moléculas voluminosas al interior de su estructura; lo que afecta negativamente a la actividad y a la selectividad de un buen número de catalizadores industriales que contienen zeolitas, como por ejemplo, los catalizadores de craqueo catalítico (FCC).

Para solucionar esta limitación, hemos desarrollado una nueva estrategia que involucra el tratamiento de zeolitas en disoluciones de surfactantes catiónicos en la presencia de una base. Este proceso post-sintético permite introducir, de forma sencilla y controlable, mesoporosidad en una gran variedad de zeolitas, a la vez que éstas mantienen sus propiedades más sobresalientes, tales como cristalinidad, estabilidad hidrotérmica y actividad catalítica. Este método permite solventar las limitaciones de otros materiales mesoporosos preparados con surfactantes, tales como MCM-41 y otros similares, que carecen precisamente de las propiedades que acabamos de señalar. La presencia de mesoporosidad dentro de la estructura de la zeolita se ha confirmado mediante un amplio conjunto de técnicas de caracterización avanzadas.

Tras el estudio de la actividad y selectividad catalítica de estas zeolitas mesoporosas a escala laboratorio, se procedió a escalar la tecnología produciendo varios kilos de catalizador FCC en una planta piloto. Durante la presentación se mostrarán los resultados catalíticos del craqueo de gasóleo de vacío obtenidos en una unidad de ACE (Advanced Catalytic Evaluation). Las zeolitas mesoporosas que aquí se presentan son una realidad comercial gracias al acuerdo entre la empresa Rive Technology y Grace. Hoy en día estos catalizadores se están utilizando con éxito en varias refinerías de EEUU. En la parte final de la presentación se mostrarán algunos resultados obtenidos en la refinería Alon Big Spring de Texas, EEUU, en el que se confirman los resultados obtenidos a escala piloto. Como era de esperar, la presencia de mesoporosidad en la zeolita incrementa el número de barriles procesados y la producción de gasolina y diésel, a la vez que se reduce notablemente la generación de CO<sub>2</sub> y de gases.



**Figura 1.** Difractogramas de rayos X de una zeolita USY con cantidades crecientes de mesoporosidad, reconstrucción de la estructura e imagen de FE-SEM de esta zeolita mesoestructurada con CTAB (izquierda). Evolución de (a) el número de barriles procesados, de la producción de (b) gasolina y (c) de diésel y (d) del valor acumulado al sustituir un catalizador FCC convencional por nuestro catalizador mesoestructurado en la refinería Alon Big Spring, TX (derecha).

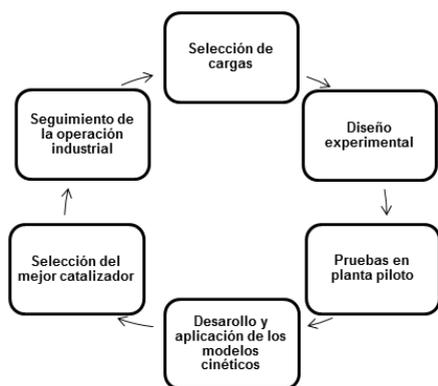
## El papel de la I+D aplicada en la optimización de sistemas catalíticos en la industria del refino y petroquímica

**María Ángeles Romero Vázquez**

*Compañía Española de Petróleos, S.A.U. (Cepsa). Centro de Investigación. Avenida Punto Com, 1, 28805 Alcalá de Henares (Madrid).*

[mangeles.romero@cepsa.com](mailto:mangeles.romero@cepsa.com)

En el ámbito de las compañías del sector del petróleo, los factores exógenos (cambios en la legislación que afectan a las especificaciones de los productos terminados, cambios de precios en la materia prima, demanda de nuevos productos y procesos, etc.) influyen de manera directa en el día a día de la empresa. Para poder afrontar dichos cambios de manera eficiente, la investigación y desarrollo (I+D) debe desempeñar un papel fundamental en la aportación de valor, innovación y creación de ventajas competitivas en los procesos industriales. Dentro de la industria del refino y petroquímica, se emplean numerosos procesos catalíticos distintos tanto para el tratamiento de los diferentes cortes del crudo de petróleo (hidrotratamiento de nafta, queroseno, diésel, craqueo catalítico, hidrocrqueo, reformado para producción de hidrógeno, etc.) como para la producción de compuestos petroquímicos de alto valor añadido (como el alquilbenceno lineal, disolventes, etc.). Debido a esta variedad de procesos, como investigadores se nos presentan numerosos retos de producción, operación y optimización de procesos en los cuales la catálisis es un pilar clave para lograr obtener los productos deseados al menor coste económico y energético posible a la par que de manera sostenible con el medio ambiente. Desde la selección de un catalizador hasta su implementación en la unidad industrial, en la investigación aplicada nos movemos en un esquema cíclico que está en continua evolución, tal y como se muestra en la **Figura 1**.



**Figura 1.** Ciclo de investigación en catálisis aplicada en la industria del refino y petroquímica

El primer paso es la selección de las posibles cargas a evaluar (por ejemplo crudos de diferente origen y/o incorporación de materias bio para producción de biocombustibles). Con la información obtenida mediante su caracterización físico-química (curva de destilación, contenido de azufre, nitrógeno y otros potenciales venenos de los catalizadores situados aguas abajo), podemos no solo ponderar económicamente los distintos crudos (en base a su potencial rendimiento a los distintos rangos de productos, y a su contenido en venenos), sino que también se puede predefinir qué tipología de catalizador es más adecuada para tratar dicho crudo (o sus derivados) en una unidad de procesos determinada.

Una vez elegido el crudo (o la cesta de crudos, o de derivados, como la gasolina, diésel, etc.) a procesar, es necesario realizar un diseño experimental que nos permita evaluar los diferentes catalizadores candidatos de la manera más eficiente (minimizando el número de experimentos requeridos) empleando plantas piloto, réplicas a escala de las unidades industriales. A partir de la información obtenida experimentalmente, es posible desarrollar modelos cinéticos que nos permitan optimizar los diferentes objetivos buscados en el proceso (tasa de actividad catalítica, consumo de energía, de hidrógeno, duración de la vida del catalizador, control de la formación de sub-productos indeseables). Gracias a ello se puede tomar la decisión desde el punto de vista técnico sobre el mejor sistema catalítico para el proceso industrial, ante una cesta de crudos determinada. No obstante, el trabajo investigador no termina en esta etapa, ya que desde el punto de vista de I+D aplicada es necesaria una interacción de manera continua con las plantas de producción para la realización del seguimiento y validación industrial del modelo cinético desarrollado a escala de planta piloto. Al mismo tiempo, se analizan las desviaciones observadas frente a los modelos desarrollados (como, por ejemplo, la presencia de ciertas especies de azufre que sean más refractarias en procesos de hidrodesulfuración). Finalmente, a través del análisis de dichas desviaciones llegamos de nuevo a la selección de nuevas cargas (que, en base al ejemplo anterior, tengan por ejemplo menores contenidos de dichas especies de azufre), cerrándose el ciclo. En la presentación de este trabajo se mostrarán ejemplos de investigaciones en los cuales la catálisis con el apoyo de I+D han contribuido a la mejora de procesos industriales de Cepsa.



# COMUNICACIONES ORALES





## Síntesis Directa de la Estructura MWW Deslaminada (DS-ITQ-2)

O1

**V. J. Margarit<sup>1</sup>, M. E. Martínez<sup>1</sup>, M. T. Navarro<sup>1</sup>, C. Martínez<sup>1</sup>, A. Corma<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Av. Naranjos S/N, Valencia, 46022.

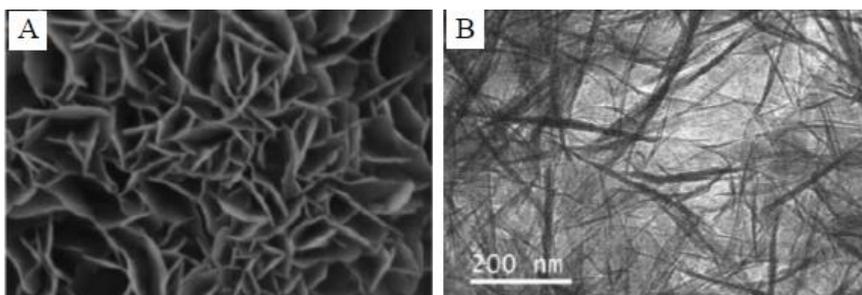
[margarit@itq.upv.es](mailto:margarit@itq.upv.es)

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos ampliamente utilizados en catálisis heterogénea como catalizadores ácidos. Estos materiales microporosos contienen canales y cavidades de tamaños moleculares que favorecen la selectividad a los productos de reacción deseados. Sin embargo, tanto la baja accesibilidad de las moléculas voluminosas a los centros activos como los problemas difusionales, han hecho que los investigadores centren sus esfuerzos en conseguir cristales más accesibles manteniendo las propiedades de la estructura.

En 1998 el Instituto de Tecnología Química (ITQ) propuso un método de deslaminación con el que se obtuvo la zeolita ITQ-2 a partir del precursor laminar MCM-22P. Recientemente el ITQ ha obtenido dicho material deslaminado por síntesis directa mediante la combinación de la Hexametilénimina (HMI), agente director de estructura (ADE), y de un surfactante bifuncional llamado C<sub>16</sub>DC<sub>1</sub> (N-hexadecil-N'-metil-DABCO) que favorece el crecimiento uni- y bilaminar.

El nuevo material, llamado DS-ITQ-2, presenta un grado de deslaminación muy alto, con el 70% en forma de una y dos láminas. Esto le confiere una gran superficie externa (300m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> aprox.) frente a los 145m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> que ofrece la MCM-22, con lo que la accesibilidad a los centros activos es mucho mayor. Además, la disposición de las láminas en forma de castillo de naipes hace que el volumen de poro total llegue hasta los 2,06cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, frente a los 0,99cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y los 1,04cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> de la MCM-22 y la ITQ-2 respectivamente.

En la **Figura 1** se muestran dos imágenes correspondientes a la zeolita DS-ITQ-2 calcinada en donde se puede apreciar tanto la disposición de las láminas (SEM) como su espesor (HRTEM).



**Figura .** Imagen SEM (A) y HRTEM (B) de la zeolita DS-ITQ-2 calcinada.

Estudios de acidez realizados con ditertbutilpiridina, revelaron una acidez superficial mayor que en la zeolita MCM-22 y muy próxima a la de la zeolita ITQ-2 lo cual indica la gran accesibilidad de los reactivos voluminosos a los centros ácidos. Los diferentes materiales se probaron en la reacción de alquilación de benceno con propeno para la obtención de cumeno. A velocidades espaciales de 50h<sup>-1</sup>, la zeolita DS-ITQ-2 presenta una ligera mejora respecto a la ITQ-2 aunque las dos siguen estando muy próximas en cuanto a conversión de propeno se refiere.

### Agradecimientos

Proyecto financiado por el Gobierno de España-MINECO a través de “Severo Ochoa” (SEV 2012-0267), CTQ2015-70126-R y por la Unión Europea ERC-AdG-2014-67193.

## Nueva ruta sintetica para la obtención de la zeolita ITQ-27

**J. Simancas<sup>1</sup>, R. Simancas<sup>1</sup>, P. Bereciartua<sup>1</sup>, J. L. Jordá<sup>1</sup>, A. Vidal-Moya<sup>1</sup>, F. Rey<sup>1</sup>**

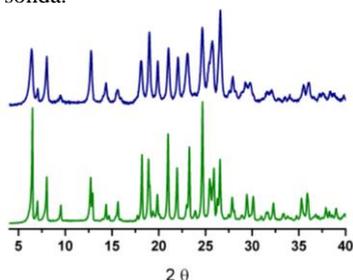
<sup>1</sup>Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV), Valencia 46022 España.

[jorsico@itq.upv.es](mailto:jorsico@itq.upv.es)

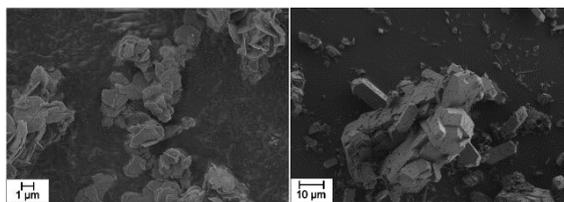
Recientemente un elevado número de zeolitas ha logrado ser sintetizado mediante el uso de Agentes Directores de Estructura (ADE's) fosforados, destacándose el especial interés en la obtención de zeolitas con poros de tamaños grande y extragrande por sus potenciales aplicaciones en catálisis. Un ejemplo de zeolita con poros grandes es la zeolita ITQ-27, una zeolita con un sistema de poros bidimensional con aperturas de 12x12 MR (Member Ring). Originalmente obtenido únicamente como aluminosilicato empleando un catión tetraalquilfosfonio, presenta sin embargo ciertas desventajas como son elevados tiempos de síntesis y tamaños de cristal demasiado grandes para su aplicación. En este trabajo se presenta una síntesis alternativa de la zeolita ITQ-27 empleando un nuevo ADE fosforado tipo aminofosfonio.

### Experimental y resultados

La zeolita ITQ-27 se obtuvo mediante síntesis hidrotermal, obteniéndose materiales de elevada cristalinidad en tiempos considerablemente menores que los anteriormente reportados (Figura 1). La zeolita se obtuvo en un amplio rango de composiciones, tanto con distintos heteroátomos (Al, B, Ge, Ti) como material puramente silíceo. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de ICP, AE y RMN-MAS, confirmándose la incorporación y estabilidad del ADE, así como la presencia de Al exclusivamente en posiciones reticulares. Los materiales fueron calcinados para descomponer el ADE, formándose especies de P extrarred, así como también fueron tratados bajo una corriente de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a alta temperatura para reducir el ADE, por lo que se disminuyó el contenido en P extrarreticular. Finalmente, los materiales se lavaron con metanol, obteniéndose una gama de distintas zeolitas ITQ-27 con distintos contenidos de P extrarred. Los materiales tratados térmicamente se caracterizaron mediante RMN-MAS y FESEM (Figura 2), sus propiedades texturales fueron determinadas mediante isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y Ar, y sus propiedades ácidas se determinaron mediante TPD y FTIR usando piridina como molécula sonda.



**Figura 1.** Diagramas de difracción de rayos X de Al-ITQ-27 (arriba) y Si-ITQ-27 (debajo).



**Figura 2.** Imágenes de FESEM de Al-ITQ-27 (izquierda) y Si-ITQ-27 (derecha).

### Conclusiones

El empleo del ADE tipo aminofosfonio en la síntesis de ITQ-27 constituye una ruta alternativa para la síntesis de ITQ-27 en diversas composiciones, destacándose la obtención del material puramente silíceo, no reportado hasta la fecha, y que demuestra que este ADE es más selectivo hacia la obtención de esta fase que otros ADE's anteriormente empleados. La formación de especies extrarred de P con distintos contenidos de Al en posiciones de red y la optimización del contenido de estas especies permite modular las propiedades ácidas y texturales del material final, expandiéndose las potenciales aplicaciones catalíticas de este material.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración del Gobierno de España por la financiación recibida (MAT2012-38567-C02-01, Consolider Ingenio 2010-Multicat CSD-2009-00050 and Severo Ochoa SEV-2012-0267). Los autores también agradecen al Servicio de Microscopía de la UPV por las imágenes de microscopía SEM y EDX. J. S. y R. S. agradecen al CSIC por las becas Predoctorales recibidas.

## Influencia del tamaño de partícula de platino en catalizadores soportados sobre xerogeles de carbón para la hidrogenación de citral

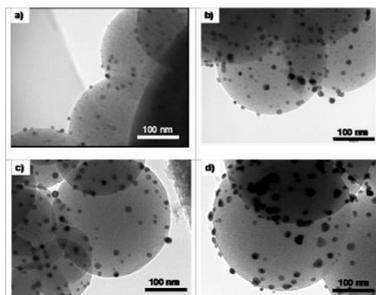
03

E. Bailón-García<sup>1</sup>, A. F. Pérez-Cadenas<sup>1</sup>, F. J. Maldonado-Hódar<sup>1</sup>, F. Carrasco-Marín<sup>1</sup>

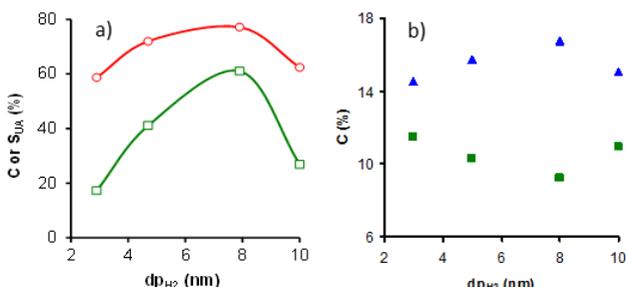
<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Materiales de Carbón. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuente Nueva s/n 18071 Granada, España  
[estherbg@ugr.es](mailto:estherbg@ugr.es)

La hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados para obtener sus alcoholes insaturados es una reacción muy interesante tanto desde un punto de vista económico como científico. Económicamente, los alcoholes insaturados (UA) son ampliamente usados en perfumes y fragancias, cosméticos, ambientadores, saborizantes y sustancias médicas. Científicamente, el reto es el control de los mecanismos de reacción con el objetivo de obtener selectivamente el alcohol insaturado derivado. Sin embargo, la producción de estos compuestos no es fácil ya que la hidrogenación del doble enlace C=C del aldehído insaturado es cinética y termodinámicamente más favorable que la hidrogenación del enlace carbonilo (C=O). Además, pueden tener lugar otras reacciones secundarias como ciclación, isomerización o cracking que hacen más difícil aún obtener selectivamente los deseados alcoholes insaturados.

El tamaño de partícula de la fase activa es un factor muy importante que determina la hidrogenación selectiva del enlace C=O. Sin embargo, a pesar de que este factor ha sido extensamente comentado a lo largo de toda la bibliografía de hidrogenación, no hay ningún estudio que delimite claramente la influencia de este parámetro. En este trabajo se analiza la influencia del tamaño de partícula de platino en la hidrogenación selectiva de citral. Para ello, se ha seleccionado como soporte un xerogel de carbón puro estructurado en microesferas microporosas para evitar interferencias químicas y texturales en el comportamiento catalítico y se ha preparado un catalizador de platino sobre dicho xerogel (XPt) mediante impregnación incipiente. El catalizador XPt obtenido se somete a pretratamientos cada vez más severos en temperatura y tiempo obteniendo catalizadores con tamaño de partícula medio entre 3 a 10 nm (XPt-3, XPt-5, XPt-8 y XPt-10). Debido al carácter microporoso del soporte carbonoso, las partículas de Pt están localizadas en la superficie externa de las microesferas (Figura 1) siendo, por tanto, la dispersión de Pt la única variable a considerar. Tanto la actividad (conversión) como la selectividad hacia UA aumentan al aumentar el tamaño de partícula medio hasta 8 nm y después decrece (Figura 2a). Claramente, el tamaño óptimo de partícula de Pt se ha determinado en 8nm, favoreciéndose en de esta manera la interacción de la molécula de citral a través de enlace C=O. Esta interacción depende también fuertemente de la proporción de isómeros cis/trans en el citral inicial. La conversión de geranial aumenta linealmente con el tamaño de partícula hasta 8 nm, mientras en la conversión de neral se observa la tendencia opuesta (Figura 2b). Este hecho puede relacionarse con una menor interacción del neral con la superficie del catalizador debido al impedimento inducido por los grupos metilos vecinos.



**Figura 1**-Imágenes deHRTEM del catalizador de Pt tras diferentes pretratamientos: a) XPt-3, b) XPt-5, c) XPt-8 y d) XPt-10.



**Figura 2**-Influencia del tamaño de partícula de Pt sobre a) el comportamiento catalítico (Valores a 6h de reacción). S<sub>UA</sub> (○) and C (□), b) la conversión de Geranial (▲) and neral (■).

**Agradecimientos** Esta investigación ha sido financiada por los fondos FEDER y los proyectos CTQ2013-44789-R (MINECO) y P12-RNM-2892 (Junta de Andalucía).

## Optimización del catalizador Mo/HZSM-5/bentonita para la reacción de aromatización de metano en reactores de lecho fluidizado

**J. Lasobras<sup>1</sup>, J. Soler<sup>1</sup>, J. Herguido<sup>1</sup>, M. Menéndez<sup>1</sup>, A. Jimenez<sup>2</sup>, M. da Silva<sup>2</sup>, M.J. Franco<sup>2</sup>, I. Barrio<sup>2</sup>, J. Lázaro<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Departamento de Ingeniería química y Tecnologías del Medio Ambiente. Calle Mariano Esquillor, Universidad de Zaragoza, España. <sup>2</sup>Centro de Investigación de CEPSA, 28805 Alcalá de Henares (España)  
[ilasobra@unizar.es](mailto:ilasobra@unizar.es)

### Introducción:

La aromatización de metano es una reacción en varias etapas en la cual a partir de CH<sub>4</sub> se obtiene un producto de mayor valor añadido como es el benceno. Existen productos secundarios como H<sub>2</sub> o coque, siendo este último el responsable directo de la desactivación del catalizador. Para evitar esta desactivación se propone el uso del reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ), que permite regenerar *in situ* el catalizador por la adición de un oxidante.

### Experimental

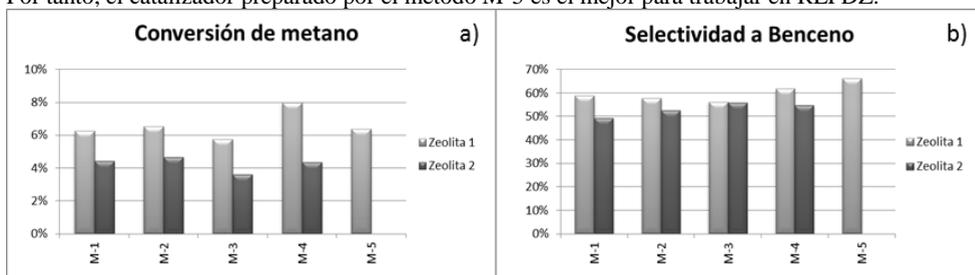
Se prepararon catalizadores usando dos zeolitas HZSM-5 y variando los métodos de calcinación. Se usa la zeolita como función ácida; el molibdeno, como función metálica y la bentonita como aglomerante y encargada de aportar resistencia mecánica. Los ensayos se realizaron en reactores de lecho fluidizado convencional (RLF) de cuarzo con una corriente de gas de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> (9:1 relación molar) a 700 °C. La preparación del catalizador consta de varias etapas: Acondicionamiento de la zeolita mediante calcinación a 500 °C en una mufla, aglomeración de la zeolita con la bentonita (1ª calcinación), intercambio iónico, y finalmente, incorporación de la función metálica (2ª calcinación). Tras optimizar la preparación del aglomerado, la carga metálica y el orden de adición de las funciones al catalizador, se pasó a estudiar el efecto de cada zeolita y de los tratamientos térmicos (Tabla 1).

**Tabla 1.** Características de los tratamientos térmicos.

Método	1ª calcinación			2ª calcinación		
	Rampa (°C/min)	T max. (°C)	Tiempo (h)	Rampa (°C/min)	T (°C)	Tiempo (h)
M-1	1	700	15	1	700	6
M-2	1	700	15	7	700	6
M-3	10	700	15	10	700	6
M-4	10	700	15	7	700	6
M-5	5	550	5	7	500	6

### Resultados y conclusiones:

Los valores de conversión y selectividad obtenidos para los distintos métodos de preparación y con las distintas zeolitas, se muestran en la Figura 1. Se observa un mejor comportamiento para la Zeolita 1. Con respecto a los tratamientos térmicos, el empleo de rampas de calentamiento intermedias y bajas temperaturas de calcinación mejoran la actividad y la selectividad, debido a una mejor dispersión del Mo, corroborado por EDS y fluorescencia. Por tanto, el catalizador preparado por el método M-5 es el mejor para trabajar en RLFZ.



**Figura 1:** Influencia de los tratamientos térmicos: a) Conversión y b) Selectividad a benceno para ambas zeolitas.

## Producción de H<sub>2</sub> por descomposición de metano empleando materiales silíceos como catalizadores

05

**G. Gómez-Pozuelo<sup>1</sup>, J.A. Botas<sup>1</sup>, D.P. Serrano<sup>1,2</sup>, P. Pizarro<sup>1,2</sup>**

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

C/ Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid

<sup>2</sup> Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935, Móstoles, Madrid

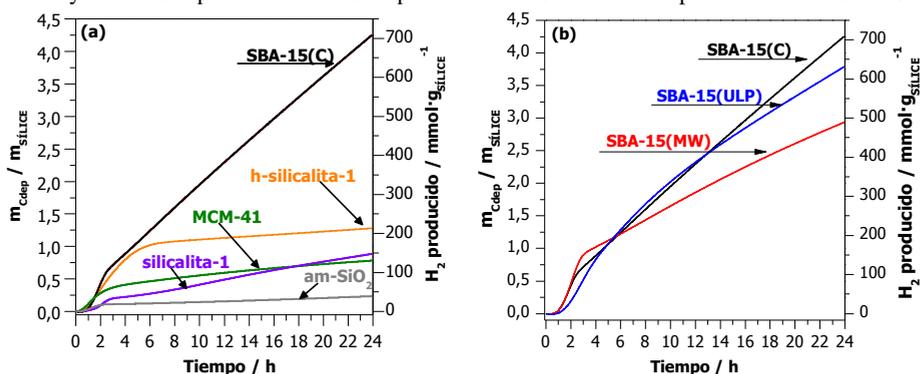
[gema.gomez@urjc.es](mailto:gema.gomez@urjc.es)

La descomposición catalítica de metano (DeCH<sub>4</sub>) permite la producción de hidrógeno sin emisiones de CO<sub>2</sub>. En las últimas décadas, se ha evaluado una amplia variedad de materiales como catalizadores de dicha reacción: metálicos basados en metales de transición, metálicos soportados en óxidos inorgánicos y materiales carbonosos. De entre todos ellos, se han obtenido resultados especialmente destacables con el carbón mesoporoso ordenado CMK-5, ya que su uso conlleva elevadas producciones de hidrógeno y una gran resistencia a la desactivación. Este comportamiento fue atribuido a la gran cantidad de defectos superficiales, su elevada área superficial y una distribución bimodal de tamaños de mesoporos.

Con el fin de evaluar nuevos catalizadores para la producción de hidrógeno por DeCH<sub>4</sub>, en este trabajo se presentan los resultados obtenidos con diferentes materiales silíceos: una sílice amorfa (am-SiO<sub>2</sub>), dos materiales zeolíticos con estructura MFI (silicalita convencional y con porosidad jerarquizada, silicalita-1 y h-silicalita-1, respectivamente) y una sílice mesoporosa ordenada perteneciente a la familia M41S (MCM-41). Asimismo, se evaluaron tres sílices mesoestructuradas SBA-15 sintetizadas empleando diferentes rutas, concretamente, en las muestras SBA-15(C) y SBA-15(MW) la eliminación del surfactante se llevó a cabo a través de calcinación a 550 °C y digestión en microondas, respectivamente, y en la muestra SBA-15(ULP) se añadió un agente de expansión micelar.

Las reacciones fueron realizadas en condiciones isotermas en una termobalanza y el hidrógeno producido fue calculado a partir del aumento de peso del catalizador debido a la producción de carbono co-producto de la reacción, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción: CH<sub>4</sub> (g) → 2 H<sub>2</sub> (g) + C (s).

En la Figura 1(a) puede observarse cómo todos los materiales silíceos evaluados presentan un tiempo de inducción antes del comienzo de la producción de hidrógeno. Dicho tiempo está relacionado con la formación de especies -Si-C que actúan como centros activos para la reacción de descomposición de metano. La mayor actividad, junto con una elevada resistencia a la desactivación, fue obtenida empleando la sílice mesoporosa ordenada SBA-15, y en particular con la muestra sintetizada por el método convencional (SBA-15(C)), tal como se aprecia en la Figura 1(b). Este comportamiento ha sido relacionado con su alta estabilidad térmica y propiedades texturales estrechamente ligadas al método de síntesis empleado. Curiosamente, dicho material se emplea como molde en la síntesis del carbón CMK-5 anteriormente citado. Estos resultados podrían suponer un avance en la producción de hidrógeno por DeCH<sub>4</sub> debido a la sencilla y económica producción de este tipo de material silíceo en comparación con el CMK-5.



**Figura 1**-Producción de carbono e hidrógeno mediante DeCH<sub>4</sub> a 965 °C empleando como catalizadores (a) diferentes materiales silíceos puros y (b) SBA-15 con diferentes propiedades físico-químicas.

## Modulación de la selectividad hacia ácido levulínico/5-hidroximetilfurfural en la deshidratación de la glucosa mediante combinación de catálisis homogénea y heterogénea

**D. Garcés, E. Díaz, S. Ordóñez\***

*Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo  
Av. Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, España*

\* [sordonez@uniovi.es](mailto:sordonez@uniovi.es)

El uso de biomasa residual como fuente renovable de carbono es una alternativa prometedora para la producción de combustibles y productos químicos. Los polisacáridos (celulosa y hemicelulosa) presentes en estos residuos podrían utilizarse en los procesos de biorrefinería, obteniéndose monosacáridos que podrían ser convertidos posteriormente en diferentes productos químicos tales como alcoholes o ácidos, entre los que destacan el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), furfural, ácido levulínico y ácido fórmico. Tanto el 5-HMF con el ácido levulínico son moléculas plataforma de alto valor añadido que se encuentran incluidas por el Departamento de Energía de Estados Unidos entre los 10 productos químicos de mayor valor para ser empleados en procesos de biorrefinería. El objetivo de este trabajo es el estudio de la deshidratación de la glucosa empleando como catalizador homogéneo, ácido clorhídrico, y zeolitas ácidas (H-BEA-25 y ZSM-5) como catalizador heterogéneo. El proceso consta de tres etapas: (i) formación de fructosa por isomerización de la glucosa, (ii) deshidratación de fructosa dando lugar a 5-HMF, (iii) rehidratación de 5-HMF para la formación de ácido levulínico. Los experimentos se realizaron a 403 K en un reactor de acero inoxidable con un volumen de líquido de 0.175 L, una concentración inicial de glucosa de 33.3 g/L, y entre 0 y 400 ppm de HCl. En los casos en los que se utilizó catalizador heterogéneo la relación másica glucosa/catalizador fue de 12.5.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de conversión y selectividad obtenidas en diferentes experimentos. A la vista de estos resultados, la presencia de zeolita H-BEA-25 favorece la isomerización de glucosa a fructosa. En ausencia de zeolita, la isomerización de glucosa a fructosa es la etapa controlante del proceso con lo cual, en presencia de ácido, la pequeña cantidad de fructosa que se forma se transforma directamente en 5-HMF por deshidratación como se deduce de los valores de selectividad a fructosa. Además, la conversión aumenta debido a la presencia de zeolita y al aumentar la concentración de ácido, lo que confirma que la presencia de ácido no dificulta la acción de la zeolita en el proceso de isomerización; es más, un aumento en la concentración de ácido en presencia de zeolita favorece el proceso de deshidratación de fructosa, como indica el descenso de selectividad de la misma. Del mismo modo, la presencia de ácido facilita el proceso de deshidratación posterior de 5-HMF a ácido levulínico produciéndose un incremento de la selectividad de éste y un descenso de la selectividad de 5-HMF. Al finalizar cada reacción, en el interior del reactor se encontraron huminas, productos de polimerización de algunos de los compuestos de reacción.

**Tabla 1.** Conversión y selectividades de productos para reacciones en ausencia y presencia de zeolita H-BEA-25 (H) y ZSM-5 (tras 8 horas de reacción).

[H <sup>+</sup> ]	Conversión (%)	Selectividad (%)			
		Fructosa	Anhidroglucosa	5-HMF	Ácido levulínico
NZ <sup>-</sup> -200 ppm	26.58	0.00	1.39	9.45	0.00
H-200 ppm	76.14	8.55	4.61	16.16	10.38
H-400 ppm	86.71	6.72	5.49	10.33	31.44
ZSM-5/200 ppm	39.76	0.00	2.05	6.21	7.46

NZ<sup>-</sup>: en ausencia de zeolita

Con el objeto de estudiar el efecto del tipo de zeolita en el proceso de isomerización de glucosa, se realizó un experimento de control con otro tipo de zeolita (ZSM-5). Como se puede comprobar en la Tabla 1, la zeolita ZSM-5 apenas favorece el proceso de isomerización de glucosa a fructosa al igual que ocurría en el caso de ausencia de zeolita, aunque el incremento en la selectividad de ácido levulínico podría indicar que esta zeolita favorece la transformación de 5-HMF en ácido levulínico.

### Agradecimientos

El trabajo ha sido financiado por el Gobierno del Principado de Asturias (FC-15-GRUPIN14-078). Diego Garcés agradece al Gobierno del Principado de Asturias por la beca predoctoral FICYT (Programa Severo Ochoa).

## Catalizadores Fischer-Tropsch para baja relación H<sub>2</sub>/CO

A. Egaña<sup>1,\*</sup>, O. Sanz<sup>1</sup>, A. Moral<sup>2</sup>, F. Bimbela<sup>2</sup>, L.M. Gandía<sup>2</sup>, M. Montes<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dpto. Química Aplicada, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), UFI 11/56. Donostia-San Sebastián, España.

<sup>2</sup>Dpto. Química Aplicada, Edificio de los Acebos. Campus de Arrosadía, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, España

[ane.egana@ehu.eus](mailto:ane.egana@ehu.eus)

Las incertidumbres sobre reservas de combustibles fósiles junto a los problemas asociados a las emisiones de gases de efecto invernadero han conducido al desarrollo de nuevas tecnologías limpias para producir biocombustible. Una de las tecnologías más conocidas es la síntesis de biocombustible líquidos a partir de la biomasa, *biomass-to-liquid* (BTL). El proceso consiste en la gasificación de la biomasa, la síntesis de Fischer Tropsch (FTS), y finalmente, el hidrotratamiento y la destilación de hidrocarburos líquidos.

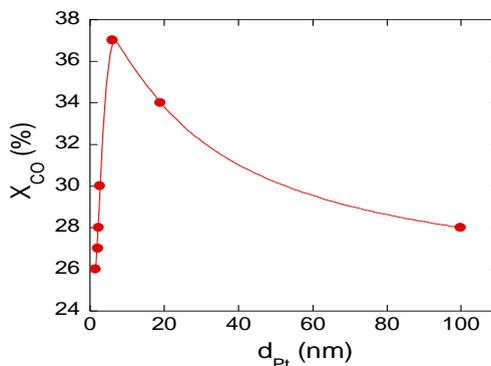
El objetivo de este trabajo es utilizar una combinación de catalizadores de cobalto y de platino, para realizar simultáneamente la síntesis de FT y la reacción de *water gas shift* (WGS), a partir de gas de síntesis con baja relación H<sub>2</sub>/CO, sin utilizar una etapa previa de WGS. De esta forma, se ahorra una etapa y se aumenta la productividad a hidrocarburos al incorporar la reacción WGS en el reactor, ya que esta última compensa el déficit de H<sub>2</sub> dentro del reactor.

Dado que a partir de la biomasa se puede obtener un gas de síntesis con la relación H<sub>2</sub>/CO de entre 0,6-1,6, para llevar a cabo este estudio se escogió un valor intermedio, un gas de síntesis con la relación H<sub>2</sub>/CO de 1. El catalizador FT que se utiliza es Co-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se estudia la incorporación de un catalizador WGS que sea capaz de realizar dicha reacción a baja temperatura. El catalizador escogido fue Pt/CeO<sub>2</sub>.

Se preparan dos tipos de catalizadores de Pt/CeO<sub>2</sub>. Uno partiendo de CeO<sub>2</sub> de baja superficie específica y otro partiendo de CeO<sub>2</sub> de alta superficie específica. Las cantidad de Pt en los dos casos fue la misma, pero al tener mayor superficie uno de los soportes, la dispersión del Pt fue diferente y, por lo tanto, el tamaño de partícula de Pt también. Tal y como se observa en la Tabla 1, el catalizador Pt/CeO<sub>2</sub> (alta) no aumenta la conversión, dado que no presenta actividad WGS. El catalizador Pt/CeO<sub>2</sub> por el contrario es capaz de aumentar la conversión. Como la única diferencia entre los dos catalizadores es el tamaño de partícula de Pt, se realizó un estudio de cómo afecta el tamaño de partícula en la reacción. Como se observa en la **Figura 1**, cuando el tamaño de partícula del Pt es muy pequeño no presenta actividad WGS. En cambio, al aumentar dicho tamaño conseguimos aumentar la conversión, ya que la reacción WGS compensa el déficit de H<sub>2</sub> dentro del reactor.

**Tabla 1. Comparación de los resultados obtenidos con Pt/CeO<sub>2</sub> a partir de una CeO<sub>2</sub> de baja superficie y otra de mayor superficie**

Catalizador	superficie			
	X <sub>CO</sub> %	S <sub>CO<sub>2</sub></sub> %	S <sub>CH<sub>4</sub></sub> %	S <sub>C<sup>5+</sup></sub> %
Co-Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	2	3,5	92
Pt/CeO <sub>2</sub> (baja)	37	4	3	89
Pt/CeO <sub>2</sub> (alta)	28	2	3,4	90



**Figura 1. Influencia del tamaño partícula de Pt en la reacción.**

Por lo tanto, el Pt/CeO<sub>2</sub> parece un catalizador adecuado para operar junto con el Co-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, se debe tener especial cuidado con el tamaño de partícula de platino para que funcione correctamente a baja temperatura.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y competitividad y a los fondos FEDER por su financiación (ENE2012-37431-C03 y ENE2015-66975-C3) y por las ayudas predoctorales concedidas a A. Egaña (BES-2013-065202) y A. Moral (BES-2013-062799).

## Estudio del comportamiento de $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ en diferentes estrategias de reformado de metano

**M. Gil-Calvo, C. Jiménez-González, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez Ortiz, R. López-Fonseca\***

*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*

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

En este trabajo se ha analizado el comportamiento de catalizadores de aluminato de níquel soportados sobre óxidos de cerio como sistemas novedosos para la conversión de metano a gas de síntesis mediante oxidación parcial (POM) y reformado con vapor de agua (SRM). Los catalizadores (con un contenido metálico comprendido entre 5-20% Ni) se han preparado por precipitación a partir de acetato de níquel y nitrato de aluminio (pH=8). Posteriormente las muestras se han calcinado a 850 °C con objeto de inducir la formación masiva de la espinela y finalmente se han activado por reducción a la misma temperatura (850 °C/2 h/5% $\text{H}_2(\text{N}_2)$ ). Los catalizadores han sido caracterizados mediante ICP, fisisorción de  $\text{N}_2$  a baja temperatura, XRD, XPS,  $\text{H}_2$ -TPR y TEM. Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y 700 °C (38400 mL  $\text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) con O/C=1 para POM y  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=3$  para SRM. Los resultados obtenidos se han comparado con un precursor másico de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (31% Ni) y un catalizador comercial de rodio soportado sobre alúmina (1% Rh- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Los resultados catalíticos en la oxidación parcial de metano revelan un comportamiento óptimo del catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$  con un 15% Ni ( $X_{\text{CH}_4}=73\%$ ,  $Y_{\text{H}_2}=0,54$ ) ya que proporciona una conversión comparable a la muestra másica  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ( $X_{\text{CH}_4}=77\%$ ,  $Y_{\text{H}_2}=0,54$ ), con un contenido muy superior de níquel (31% Ni). De hecho, la actividad alcanzada también se encuentra próxima a la del catalizador de reformado de referencia, 1% Rh- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $X_{\text{CH}_4}=83\%$ ,  $Y_{\text{H}_2}=0,64$ ). El comportamiento prometedor de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$  ha sido corroborado bajo condiciones de reacción más severas (60000 mL  $\text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , O/C=0,8, 30 h). Además de lograr la conversión predicha por el equilibrio termodinámico ( $X_{\text{CH}_4}=66\%$ ), ha demostrado ser un catalizador altamente estable. Su buen rendimiento está ligado por un lado, al tamaño de cristalito metálico relativamente pequeño (10 nm) obtenido tras la reducción de la espinela y semejante al  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  másico (9 nm), y por otro lado, a la contribución de las propiedades redox del soporte ( $\text{CeO}_2$ ), que permiten mantener la accesibilidad del níquel metálico en escenarios favorables hacia la formación de depósitos de coque de estructura filamentososa y naturaleza grafitica.

Para establecer la viabilidad del catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$  en otras estrategias de reformado, éste ha sido evaluado en el reformado con vapor de agua. En este caso, el comportamiento del catalizador sintetizado es sensiblemente inferior ( $X_{\text{CH}_4}=76\%$ ,  $Y_{\text{H}_2}=1,36$  vs  $X_{\text{CH}_4,\text{eq.}}=99\%$ ,  $Y_{\text{H}_2,\text{eq.}}=1,70$ ), situándose por debajo de los catalizadores de referencia  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y 1% Rh- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $X_{\text{CH}_4}=85\%$ ,  $Y_{\text{H}_2}=1,49$  y  $X_{\text{CH}_4}=90\%$ ,  $Y_{\text{H}_2}=1,59$ , respectivamente). Este hecho está asociado a la baja estabilidad hidrotérmica del óxido de cerio. Por este motivo, se ha optado por modificar la composición del soporte mediante la incorporación de circonio en la red de la ceria. Concretamente, se ha seleccionado un óxido mixto de bajo contenido en cerio ( $\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ ). De este modo se ha preparado un nuevo catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$  con el mismo contenido metálico (15% Ni). Las propiedades texturales y físico-químicas (tamaño de cristalito y dispersión metálica) son similares con respecto al análogo soportado sobre óxido de cerio. Los resultados de actividad catalítica correspondientes a la nueva formulación muestran una mejora significativa en el comportamiento. De esta manera, la conversión alcanzada a 700 °C ( $X_{\text{CH}_4}=93\%$ ) supera a todos los sistemas catalíticos estudiados, con un rendimiento a hidrógeno cercano al máximo alcanzable ( $Y_{\text{H}_2}=1,60$ ).

En base al estudio realizado, se concluye que los precursores catalíticos basados en aluminato de níquel sobre soportes de óxidos de cerio son una alternativa viable a los metales nobles, tanto en la oxidación parcial de metano ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ) como en el reformado con vapor de agua ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ ). En la actualidad el interés se ha centrado en la optimización de la formulación de la espinela soportada con relaciones Ni/Al inferiores a la estequiométrica (1/2) y la mejora de las propiedades del soporte mediante la introducción de óxido de lantano como precursor.

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero al Ministerio de Economía y Competitividad (ENE2013-41187-R) y al Gobierno Vasco (PRE\_2015\_2\_0114).

## Hidrogenación de CO<sub>2</sub> hacia CH<sub>3</sub>OH: Influencia del tipo de nanofibra en la formación de la aleación PdZn

09

**J. Díez-Ramírez<sup>1</sup>, F. Dorado<sup>1</sup>, J.L. Valverde<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. Avenida de Camilo José Cela, 12. C.P.13071 Ciudad Real*

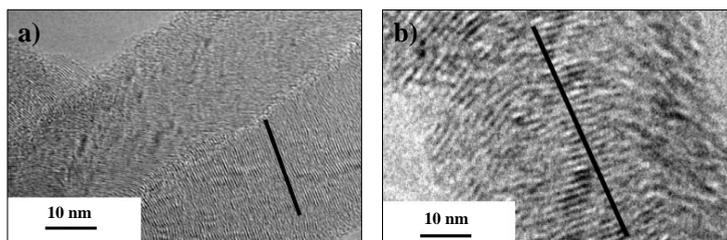
[Javier.Diez@uclm.es](mailto:Javier.Diez@uclm.es)

La concentración de CO<sub>2</sub> ha aumentado un 27,7% desde los primeros meses de 1960 (~316,43 ppm) al 2016 (~404,16 ppm) debido al rápido crecimiento de la población mundial y al uso constante de combustibles fósiles. Teniendo en cuenta la problemática ambiental a la cual se enfrenta la humanidad, la necesidad de buscar alternativas se hace más que evidente.

La hidrogenación de CO<sub>2</sub> se presenta como un proceso de valorización de este compuesto, relacionado directamente con el efecto invernadero y el aumento global de las temperaturas. La hidrogenación de CO<sub>2</sub> usando como catalizador la aleación de PdZn permite la obtención de metanol. El metanol se utiliza como materia prima en la producción de otros productos químicos. Por otro lado, podría ser usado como combustible alternativo respetando la infraestructura de distribución actual de energía o incluso mezclado con gasolina.

En este trabajo se han sintetizado catalizadores de Pd/Zn soportados sobre nanofibras de carbono para estudiar:

- La influencia de la relación Pd/Zn en la formación de las partículas de aleación.
- La influencia del tipo de nanofibra (Platelet, sintetizada a 450°C y Fishbone, sintetizada a 600°C), sobre la formación de la aleación PdZn. Las diferencias estructurales de las nanofibras fueron estudiadas mediante RAMAN, SEM y TEM (Figura 1).



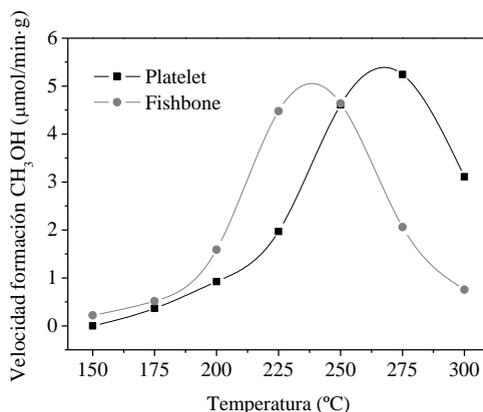
**Figura 1.** Imágenes del Microscopio Electrónico de Transmisión. Orientación de las láminas de grafeno respecto al eje crecimiento en nanofibras tipo a) Fishbone b) Platelet.

La mayor actividad (Figura 2) y selectividad hacia metanol se obtuvo para una relación molar Pd/Zn de 0,13 utilizando nanofibras Platelet como soporte, lo que fue atribuido a:

- Diferente relación Pd/Zn de la aleación (análisis XRD).
- Mayor adsorción de reactivos en la superficie medida mediante TPD de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.
- Una mayor interacción metal-soporte (análisis TPR).

### Agradecimientos

Se agradece al Ministerio de Economía y Competitividad por el proyecto PCIN-2013-183 y al Ministerio de Educación Cultura y Deporte por la Beca FPU13/00727.



**Figura 2.** Diferencia en la velocidad de formación de metanol entre los dos soportes de nanofibras.

# Catalizadores Cu/SAPO-34 preparados por intercambio iónico en estado sólido para la eliminación de NOx de corrientes de escape de motores diésel

**M. Urrutxua, B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, J.R. González-Velasco**

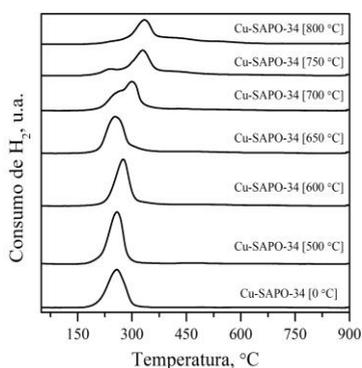
*Grupo de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Apartado de Correos 644, E-48080, Bilbao, España*  
 maitane.urrutxua@ehu.es

La creciente tendencia de la población a utilizar vehículos diesel debido a la necesidad del ahorro en combustibles fósiles, ha incrementado el nivel de emisiones de NOx. Para el control de estas emisiones se han desarrollado tecnologías como la basada en el almacenamiento y reducción de los NOx (NSR) o la reducción catalítica selectiva (SCR). En el caso de la tecnología SCR el método más utilizado para la preparación de catalizadores Cu/zeolita es el intercambio iónico en fase acuosa. Este método es muy laborioso y por ello, en este trabajo, se ha propuesto como alternativa la preparación de catalizadores Cu/zeolita mediante intercambio iónico en estado sólido. El objetivo principal del trabajo es la determinación de la metodología óptima de preparación de catalizadores Cu/SAPO-34 para su aplicación en la eliminación de NOx a través de la tecnología NH<sub>3</sub>-SCR.

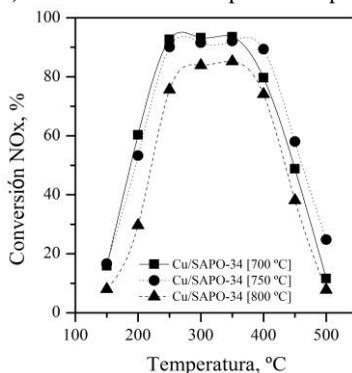
El primer paso para la preparación de los catalizadores consiste en mezclar cantidades conocidas de zeolita y precursor de cobre (CuO) hasta obtener una mezcla de color gris uniforme. Posteriormente, los catalizadores se han calcinado a distintas temperaturas (500, 600, 650, 700, 750 y 800 °C) en un flujo de aire. Todos los catalizadores preparados se han caracterizado mediante fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, reducción a temperatura programada, adsorción física de gases y espectroscopia paramagnética electrónica. La actividad de los catalizadores se ha analizado en un reactor con una alimentación compuesta por 660 ppm NO, 660 NH<sub>3</sub> y 6% O<sub>2</sub> en Ar con un caudal total de 2.877 mL/min ( $\tau = 86.400 \text{ h}^{-1}$ ).

En la Figura 1 se muestran los perfiles de consumo de H<sub>2</sub> durante el experimento TPR. Como se observa en la gráfica a medida que aumenta la temperatura de calcinación el consumo de H<sub>2</sub> se desplaza hacia mayores temperaturas. Los picos localizados alrededor de 250 °C se relacionan con la especie CuO y el pico situado alrededor de 330 °C se atribuye a la reducción de las especies iónicas Cu (II) y Cu (I).

En la Figura 2 se muestra la conversión de NOx para los catalizadores Cu/SAPO-34 calcinados a 700, 750 y 800 °C. Los catalizadores calcinados a una temperatura menor a 700 °C, en los que la especie de cobre predominante es el óxido de cobre aglomerado, han obtenido conversiones de NOx significativamente menores. Por otro lado, los catalizadores calcinados a 700 y 750 °C muestran una elevada conversión de NOx atribuida a la presencia de iones Cu<sup>2+</sup>, tal y como se ha observado en la Figura 1. De hecho, experimentos EPR han demostrado que la cantidad de iones Cu<sup>2+</sup> es máxima para los catalizadores calcinados a 700 y 750 °C. Por último, el catalizador calcinado a 800 °C muestra una menor actividad debido a: i) disminución de la superficie específica (200 m<sup>2</sup>/g) y ii) destrucción parcial



**Figura 1.** Perfiles de H<sub>2</sub>-TPR de los catalizadores Cu/SAPO-34.



**Figura 2.** Conversión de NOx frente a la temperatura.

de la estructura zeolítica detectada a partir de experimentos XRD en los que se ha detectado la presencia de SiO<sub>2</sub> segregado de la estructura debido al tratamiento térmico.

Una vez determinada la temperatura óptima de calcinación se han preparado 5 catalizadores con diferente carga de cobre. Como tendencia general se ha observado que un aumento de la carga de cobre desplaza la conversión de NOx a menores temperaturas y que el contenido de cobre que da lugar a una mayor eliminación de NOx es del 4%.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen el apoyo económico recibido del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO, CTQ2012-32899 y CTQ2015-67597-C2-1-R) y del Gobierno Vasco (IT657-13). Uno de los autores (MU) agradece al MINECO la beca de investigación concedida (BES-2013-065349).

## Influence of force fields on the selective diffusion of para-xylene over ortho-xylene in 10-ring zeolites

O11

**J. Toda<sup>1</sup>, A. Corma<sup>1</sup>, R.H. Abudawoud<sup>2</sup>, M.S. Elanany<sup>2</sup>, I.M. Al-Zahrani<sup>2</sup> and G. Sastre<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química, U.P.V.-C.S.I.C, Universidad Politécnica de Valencia, Avenida de los Naranjos s/n, Valencia 46022, Spain.

<sup>2</sup> Nombre Saudi Aramco, Research and Development center, P.O. Box 5000, Dhahran 31310 Saudi Arabia  
[jortocal@itq.upv.es](mailto:jortocal@itq.upv.es)

A molecular dynamics study of diffusion of p-xylene and o-xylene has been performed over three different pure silica 10-ring zeolites, MFI, SFG and TUN. The shape selective properties of the frameworks of these three materials have been tested using four different types of force fields commonly used based on united atom, rigid-ion and core-shell approximations. The performance of each force field is analysed in order to find which force fields can give sufficiently accurate estimations that allow to select appropriate zeolites for selective separation of para/ortho xylene. This performance was found to depend on the quality of the structural properties of the zeolite, in particular the size and shape of the 10 rings which act as bottlenecks for the diffusion. The computational results allow us to define some optimum characteristics for the selective diffusion of p-xylene.

Four different force fields have been used in order to choose an appropriate method (Table 1). Nicholas and SLC force fields seem better choices among those tested, whilst TraPPe (the only with rigid framework) gives an excellent benchmark to assess the quality of the results. BKS seems to distort too much the zeolite geometries in the cases tested (Figure 1).

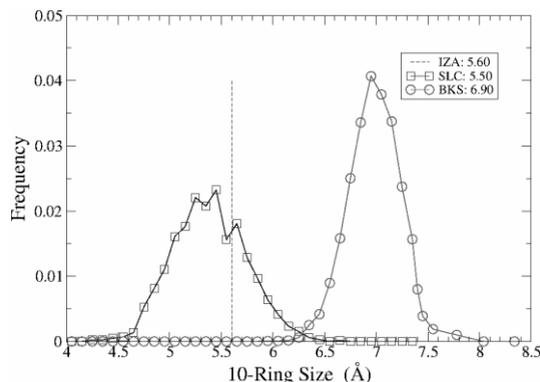
O-xylene seems to diffuse badly in the three zeolites and hence our strategy for screening 10-ring zeolites has been successful. For p-xylene, comparable results to the MFI landmark have been obtained, for SFG where p-xylene diffuses faster than in MFI.

10-ring windows with larger diameter narrower than 5.5 Å on average pose a serious constraint for the diffusion of p-xylene. Apart from channel size, the pore topology is also important and, for instance, strongly sinusoidal channels are also a constraint for p-xylene. The rotational reorientation of p-xylene in the channel intersections can be constrained by the large length of p-xylene, and this is another important parameter to look at when other 10-ring zeolites are to be chosen for selective diffusion of p-xylene.

**Table 1.** Diffusion coefficients ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) of p-xylene and o-xylene in MFI, SFG and TUN using TraPPe, BKS, Nicholas and SLC force fields.

Molecule	Force field	Zeolite		
		MFI	SFG	TUN
O-xylene	TraPPe	0.4	0.4	0.8
	BKS	155	0.8	258
	Nicholas	0.8	20	5
	SLC	5	8	0.3
P-xylene	TraPPe	1097	772	73
	BKS	2747	1615	2638
	Nicholas	130	440	85
	SLC	1160	836	40

**Figure 1.** 10-ring size of MFI using SLC and BKS force fields compared with the value reported by IZA.



The authors thank Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) of Spain for funding through [project number MAT2012-31657], and the excellence programme Severo Ochoa [SEV-2012-0267]. J.T. thanks MINECO of Spain for the [SVP-2013-067662] PhD scholarship. The authors also thank ASIC-UPV for computational facilities.

## Hidrodesoxigenación / hidrogenación en fase acuosa de compuestos fenólicos derivados de lignina mediante catalizadores basados en Pd y Pt

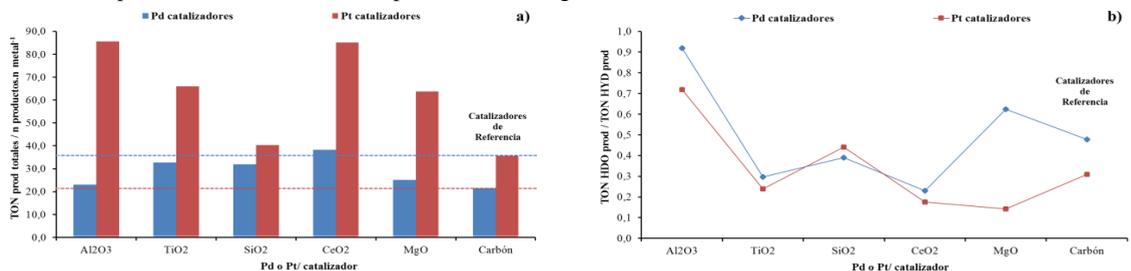
**M. Chávez-Sifontes<sup>1</sup>, M. E. Domine<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química (UPV – CSIC). Universidad Politécnica de Valencia. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avda. Los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España e-mail:

[mdomine@itq.upv.es](mailto:mdomine@itq.upv.es)

La hidrodesoxigenación de bio-líquidos derivados de la pirólisis o despolimerización de lignina es un proceso de gran interés en la actualidad ya que permitiría mejorar la calidad de estos bio-líquidos al producir mezclas de hidrocarburos con bajo contenido en oxígeno y con características similares a las de los combustibles derivados de fuentes fósiles. Dada la complejidad en la composición de los bio-líquidos, la mayoría de los estudios se centran en la hidrodesoxigenación de un compuesto modelo derivado de lignina (i.e. guaiacol) utilizando reactores catalíticos tanto continuos (de lecho fijo) como discontinuos (tipo batch) y trabajando principalmente con disolventes orgánicos (i.e. decalina) a elevadas temperaturas (>300 °C) y presiones de H<sub>2</sub> (>50 bares H<sub>2</sub>). Estas condiciones de operación ocasionarían un elevado consumo energético y de H<sub>2</sub> a nivel industrial, por lo que es necesario desarrollar nuevos procesos catalíticos que disminuyan consumos y costes facilitando así su futura aplicación.

En este trabajo se muestran los resultados del estudio para el proceso de hidrodesoxigenación (HDO) / hidrogenación (HYD) de una mezcla en fase acuosa de compuestos fenólicos (5% en peso) representativos de derivados de lignina en condiciones moderadas de reacción (a 250 °C y P<sub>H2</sub> = 21 bares) utilizando catalizadores basados en Pd y Pt (≈ 2% en peso) soportados sobre distintos óxidos metálicos con características ácidas, básicas o anfóteras (i.e. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y MgO). La actividad catalítica de estos materiales ha sido comparada con catalizadores comerciales utilizados como referencia, entre ellos: 5% Pd/C, 5% Pt/C, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ambos grupos de catalizadores sintetizados, tanto los basados en Pd como los basados en Pt alcanzaron valores de TON a productos totales superiores a los observados con los respectivos catalizadores de referencia (Figura 1a), resultando los catalizadores con soportes de características ácidas los que alcanzaron mayores rendimientos a productos de HDO. Respecto al efecto de la función metálica se encontró que el Pt favorece la obtención de productos de hidrogenación directa (HYD), mientras que el Pd presenta en general propiedades duales, generando su presencia una mayor cantidad de productos de HDO si se compara con el Pt (Figura 1b).



**Figura 1.** Actividad catalítica de catalizadores Pd y Pt sintetizados a) TON productos totales (Líneas discontinuas: resultados de catalizadores de referencia, 5,0% Pd/C y 5,0% Pt/C) y b) Relación entre TON productos de HDO / TON productos de HYD.

Finalmente, se encontró que los catalizadores basados en Pd y Pt soportados sobre óxidos metálicos resultaron ser más activos que los catalizadores de HDS (utilizados en su forma sulfidada) de referencia trabajando en estas condiciones de reacción. Así, la mayoría de los catalizadores de Pd y Pt sintetizados alcanzaron conversiones mayores (>60%) a las de los catalizadores de HDS de referencia (50-63%), siendo los valores de TON productos totales de los catalizadores sintetizados entre 5 y 20 veces superiores a los obtenidos con los catalizadores de HDS. De esta manera, los catalizadores de Pd y Pt aquí sintetizados demuestran una mejor performance que los catalizadores de HDS que tienen mayores dificultades para trabajar en condiciones moderadas de presión y temperatura y elevados contenidos de agua.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al MICINN (Proy. CTQ2011-27550 y CTQ2015-67592) de España por la financiación recibida. M.C.S. agradece al ITQ (UPV-CSIC) por la beca pre-doctoral (FPI).

## Mejora de la actividad antioxidante en nanocubos de óxidos mixtos de lantano y cerio

O13

**Susana Fernandez-Garcia<sup>1</sup>, Lei Jiang<sup>2</sup>, Miguel Tinoco<sup>1</sup>, Ana B. Hungria<sup>1</sup>, Juan Han<sup>2</sup>, Ginesa Blanco<sup>1</sup>, Jose J. Calvino<sup>1</sup>, Xiaowei Chen<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Fac. de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real (Cádiz), E-11510, Spain.

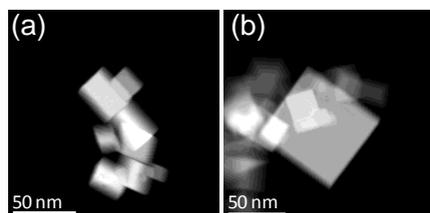
<sup>2</sup> Heavy oil state laboratory and center for bioengineering and biotechnology, China University of Petroleum (East China), Qingdao, 266580, China.

[susana.fernandezgarcia@uca.es](mailto:susana.fernandezgarcia@uca.es)

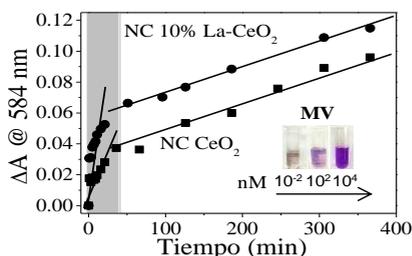
Las nanopartículas de óxido de cerio poseen buenas propiedades catalíticas y antioxidantes debido a sus características redox. Estudios previos han demostrado el potencial de este material en aplicaciones biomédicas, relacionadas con la capacidad antioxidante del CeO<sub>2</sub> en el control de radicales hidroxilos.

En este trabajo se han sintetizado nanocubos (NC) de CeO<sub>2</sub> y 10%La-CeO<sub>2</sub>, por vía hidrotermal, con el fin de evaluar los cambios en la capacidad antioxidante en condiciones en las que se mantiene constante la cristalografía de los planos expuestos en superficie. Se ha caracterizado el comportamiento redox y la estructura de estos nanocubos mediante una amplia batería de técnicas experimentales: XPS, ICP, TPR y OSC, así como diversas técnicas de microscopía electrónica de barrido-transmisión. Se pone de manifiesto que la incorporación de La en la red cristalina del óxido de cerio no sólo mejora la reducibilidad de los nanocubos sino también, de manera significativa, su comportamiento como antioxidante en la eliminación de radicales libres hidroxilos generados en la reacción de Fenton. Se piensa que la formación de vacantes asociadas a la incorporación del La en la red fluorita es el factor responsable de la mejora observada en la capacidad inhibidora de radicales hidroxilos.

Las imágenes de Microscopía Electrónica de barrido-transmisión de los nanocubos de CeO<sub>2</sub> (a) y 10%La-CeO<sub>2</sub> (b), **Figura 1**, confirman la morfología cúbica de los nanomateriales preparados. Los análisis mediante espectroscopía EELS y XPS indican que el lantano se distribuye homogéneamente tanto en la masa como en la superficie de los nanocubos de CeO<sub>2</sub>.



**Figura 1**-Imágenes STEM-HAADF de NCs de (a) CeO<sub>2</sub> y (b) 10%La-CeO<sub>2</sub>



**Figura 2**- Perfiles cinéticos de los cambios de absorbancia ( $\Delta A$ ) en el tiempo de incubación para la mezcla de MV con reactivo Fenton y 10 nM de NCs de CeO<sub>2</sub> y 10%La-CeO<sub>2</sub>. Imagen inserta: Cambios de color de la solución mezcla en presencia de NC 10%La-CeO<sub>2</sub> a distintas concentraciones.

La **Figura 2** muestra los resultados de comportamiento inhibitor de la reacción de Fenton. En la imagen inserta se ilustra cómo la adición de cantidades crecientes de NC 10%La-CeO<sub>2</sub> evita la decoloración de Violeta de Metilo (MV) por los radicales hidroxilos producidos en dicha reacción. El gráfico, por su parte, evidencia como la muestra NC 10%La-CeO<sub>2</sub> posee mayor poder inhibitor que la de NC CeO<sub>2</sub>.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España/Programa FEDER de la UE (Proyectos: MAT 2013-40823-R y CSD2009-00013), el Proyecto Nacional 863 de Alta Tecnología (2015AA020947), Fundación Nacional de Ciencias Naturales de China (21204102) y el Proyecto de Desarrollo de Ciencia y Tecnología de la Provincia de Shandong (2014GHY115020). A.B. Hungria y X. Chen agradecen el apoyo del programa "Ramón y Cajal". M. Tinoco agradece el apoyo del programa de becas FPU. Se reconoce igualmente el apoyo de los recursos financieros del Séptimo Programa de Marco de la Unión Europea en virtud de la subvención 312483-ESTEEM2 (Infraestructura Integrada Iniciativa-I3).

## Deshidratación de glucosa a 5-hidroximetilfurfural en presencia de $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

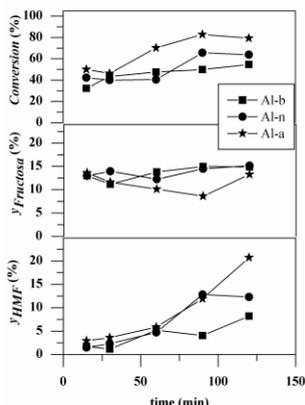
C. García-Sancho, I. Fúnez-Núñez, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres

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

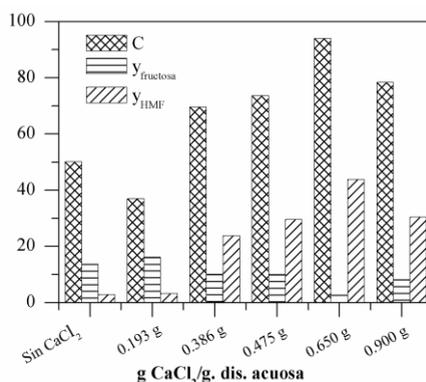
[cristinags@uma.es](mailto:cristinags@uma.es)

Los carbohidratos procedentes de la biomasa lignocelulósica constituyen una materia prima de gran interés para la obtención de biocombustibles y productos de químicos de alto valor añadido, entre los que se encuentra el 5-hidroximetilfurfural (HMF), producido por deshidratación de azúcares C6 (glucosa, fructosa, entre otros), mediante catálisis ácida. Así, numerosos trabajos de investigación proporcionan información sobre el uso de diferentes catalizadores sólidos ácidos, como alternativa a los ácidos minerales convencionales. En este trabajo se ha estudiado la deshidratación de glucosa a HMF empleando sistemas bifásicos agua:metil-isobutil-cetona (MIBK) en presencia de diferentes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporosas.

Se han empleado tres  $\gamma$ -alúmina comerciales (Alfa-Aesar) denominadas como Al-x, donde x = a, n o b indica su carácter ácido, neutro o básico, respectivamente. La deshidratación catalítica de glucosa a HMF se llevó a cabo en un reactor tipo batch de vidrio (Ace, 15 mL) en un baño termostático y sometido a agitación magnética. En un experimento típico, se mezclaron 50 mg de catalizador y 150 mg glucosa en 1,5 ml de agua destilada y 3,5 ml de MIBK. Los productos de reacción se analizaron mediante HPLC. Los catalizadores se han caracterizado por DRX, adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C, XPS, FTIR y DTP-NH<sub>3</sub>. En todos los casos se trata de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuya naturaleza mesoporosa se puede inferir de sus propiedades texturales (S<sub>BET</sub>=137-158 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y d<sub>p</sub>=4.7-5.1 nm). Mediante DTP-NH<sub>3</sub> se ha detectado la presencia de centros ácidos de fortaleza variable, mostrando la mayor acidez el catalizador Al-a (478  $\mu$ mol NH<sub>3</sub>·g<sup>-1</sup>). Los catalizadores Al-x se han empleado en la deshidratación de glucosa a HMF a 175 °C en sistemas bifásicos agua:MIBK, de tal manera que se obtienen altos valores de conversión de glucosa en todos los casos (Figura 1), siendo máximo el rendimiento en HMF con Al-a tras 120 min (21%). Sin embargo, podrían esperarse mayores rendimientos, ya que la conversión de glucosa es elevada, pero la alúmina favorece las reacciones secundarias que conducen a la formación de productos de condensación, como es el caso de las huminas. Con el fin de minimizar estas reacciones secundarias, se ha estudiado la adición de distintas cantidades de CaCl<sub>2</sub> al medio de reacción (Figura 2). Puede observarse un aumento tanto de la conversión de glucosa como del rendimiento en HMF en presencia de esta sal, siendo máximos (94% y 44%, respectivamente) tras reacción a 175°C y 15 min en presencia de 0.65 g CaCl<sub>2</sub>·g<sub>dis.acuosa</sub>. Se han optimizado diferentes variables de reacción, además de evaluar la regeneración de los catalizadores.



**Figura 1.** Evolución de la conversión de glucosa y los rendimientos en fructosa y HMF con el tiempo de reacción (175 °C y rel. máscica glucosa:catalizador=3:1).



**Figura 2.** Influencia de la adición de distintas cantidades de CaCl<sub>2</sub> al medio de reacción (Al-a, 175 °C, 15 min y rel. máscica glucosa:catalizador=3:1).

**Agradecimientos** Los autores quieren agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2015-64226-C3-3-R), Junta de Andalucía (RNM-1565) y los fondos FEDER por la financiación recibida.

# In situ SO<sub>3</sub>H-etano PMO: un eficaz catalizador reciclable para catálisis ácida

O15

**D. Esquivel, M. I. López, D. Cosano, J. Amaro, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero**

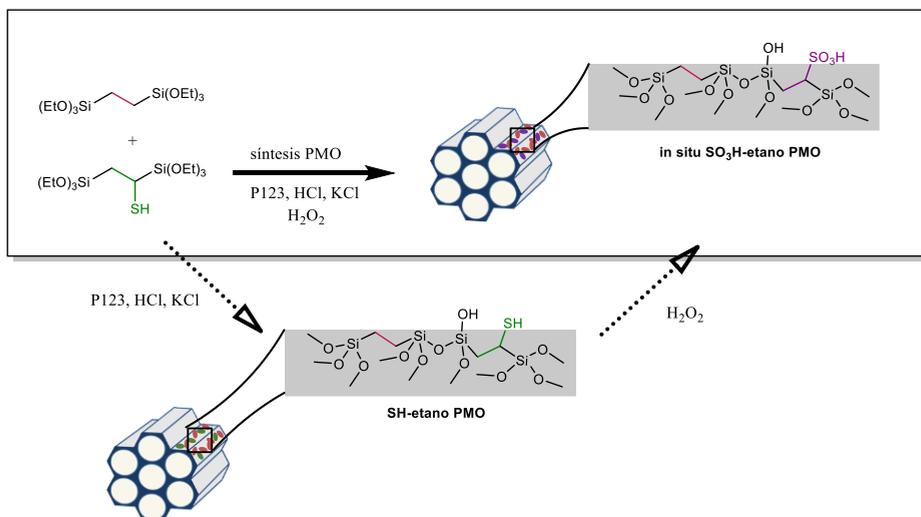
*Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, , Ctra. Nacional IV-A, km-396, 14014 Córdoba.*

[q12esmem@uco.es](mailto:q12esmem@uco.es)

Los PMOs (“*organosilices periódicas mesoporosas*”) constituyen una nueva familia de materiales híbridos orgánico-inorgánicos mesoestructurados en los que las unidades orgánicas están covalentemente incorporadas en la estructura tridimensional de la matriz de sílice. Estos materiales, sintetizados a partir de un precursor disilánico (R'O)<sub>3</sub>Si-R-Si(OR')<sub>3</sub> en presencia de un surfactante, poseen estructuras mesoporosas bien definidas con una distribución homogénea de los grupos orgánicos en las paredes de los poros.

En este trabajo se estudia la síntesis y la actividad catalítica de un nuevo material periódico mesoporoso con grupos ácidos sulfónicos obtenido mediante un proceso de oxidación in situ. Este material se preparó por co-condensación, en medio ácido, de 1-tiol-1,2-bis(trietoxisilil)etano con 1,2-bis(trietoxisilil)etano, en presencia de un surfactante no iónico (P123) como agente director de la estructura y KCl como aditivo. Los grupos tioles (-SH) se oxidaron a grupos ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H) durante la formación de la mesoestructura (in situ) o mediante procesos post-síntesis, utilizando en ambos casos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante (**Figura 1**). De esta forma se obtuvieron catalizadores cuya acidez oscilaba entre 0.85 y 1.48 mmol H<sup>+</sup>/g. La actividad catalítica de las organosilices periódicas mesoporosas con grupos ácido sulfónico se evaluó en la esterificación de ácido acético con alcohol bencílico.

Todos los materiales PMOs funcionalizados con grupos ácido sulfónico fueron altamente activos en la reacción catalítica propuesta, alcanzando conversiones similares a las obtenidas con la resina comercial Amberlita-15. Excepcionalmente, el material in situ SO<sub>3</sub>H-etano-PMO ha mostrado ser un eficiente, robusto y reciclable catalizador tras varios ciclos catalíticos consecutivos.



**Figura 1.** Síntesis de PMOs funcionalizados con grupos ácido sulfónicos mediante procesos in situ o de post-oxidación.

## Agradecimientos

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2013-44463-R), la Junta de Andalucía (grupo FQM-346, proyecto P10-FQM-6181) y los Fondos Feder.



# COMUNICACIONES FLASH





## Generación de nanoestructuras carbonosas sobre superficies y micromonolitos metálicos

F1

**J.L. Santos<sup>1</sup>, P. Navarro<sup>1</sup>, J.A. Odriozola<sup>1</sup> y M.A. Centeno<sup>1</sup>.**

<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.

[jose.l.santos@icmse.csic.es](mailto:jose.l.santos@icmse.csic.es)

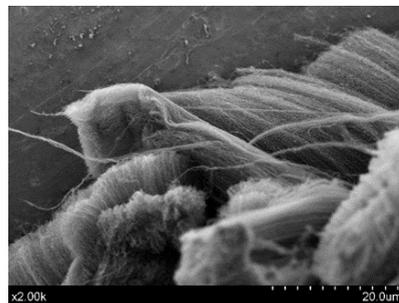
En este trabajo se describe el proceso de generación por descomposición térmica y catalítica de hidrocarburos de una capa superficial homogénea, estable y bien adherida de distintas nanoestructuras de carbono (grafito, grafeno, nanofibras y nanotubos) sobre superficies de naturaleza metálica (acero austenítico AISI 304 y acero ferrítico FeCrAlloy). Este tipo de nanoestructuras han atraído en los últimos años una gran atención y tienen amplias aplicaciones en la Ciencia de Materiales y la Catálisis.

El estudio de las condiciones de pretratamiento de la superficie metálica, (influencia del ataque químico y físico de las superficies a recubrir, o la deposición previa de metales que actúen de catalizadores del proceso de generación) y su posterior control del proceso de descomposición (temperatura, tiempo, atmósfera de crecimiento, tipo de hidrocarburo, etapa de reducción etc...) ha permitido depositar con éxito estas nanoestructuras sobre los diferentes sustratos, requiriéndose para cada sustrato y nanoestructura carbonosa deseada unas condiciones distintas de trabajo (ver **tabla 1**). El estudio se realiza sobre placas del sustrato metálico de 2x2 cm de superficie y 50 micras de espesor.

La validez de las condiciones determinadas ha sido comprobada escalando el proceso y consiguiendo recubrir de forma completa y homogénea, micromonolitos metálicos de 3 cm de altura, 1,7 cm de diámetro, un área superficial de 540 cm<sup>2</sup> y con 320 celdas por centímetro cuadrado fabricados en acero inoxidable AISI 304. Las capas carbonosas generadas fueron caracterizadas por Espectroscopía Raman, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM), Difracción de rayos X y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

**Tabla 1.** Condiciones experimentales proceso de descomposición.

Nanoestructura	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Atmósfera	Sustrato
Grafito	2	900	CH <sub>4</sub> /CO/H <sub>2</sub>	304
Grafeno	2	700	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	304 Ox.
Nanofibras	2	700	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /CO/H <sub>2</sub>	FeCrAlloy
Nanotubos	2	900	CO/H <sub>2</sub>	FeCrAlloy
Nanoformas	2	900	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /H <sub>2</sub>	304



**Figura 1.** Micrografía Nanotubos dirección preferente.

El estudio combinado por difracción de Rayos X en ángulo rasante, Espectroscopía Raman en altura variable y XPS permitió describir el crecimiento de la capa carbonosa generada, encontrándose un orden jerarquizado de distintas capas estructurales en superficie.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad, la financiación del proyecto (ENE2013-47880-C3-2-R). José Luis Santos Muñoz, agradece al Ministerio de Economía y Competitividad la beca (BES-2014-068244), asociada a dicho proyecto.

## Síntesis de la zeolita SSZ-39 nanocrystalina y su aplicación como catalizador para el proceso de metanol a olefinas

**N. Martín, Z. Li, J. Martínez-Triguero, M. Moliner,\* A. Corma\***

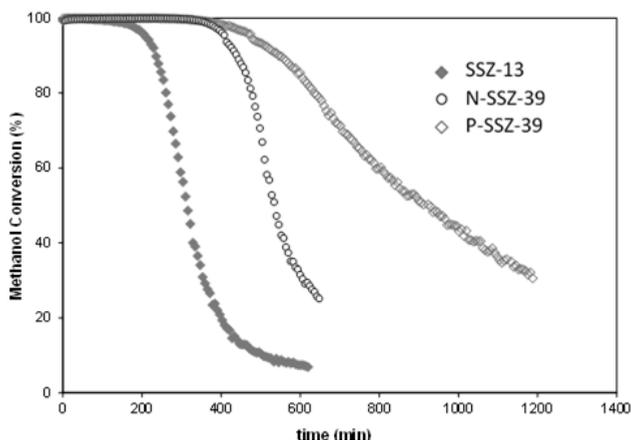
*Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, 46022, España*

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

En los últimos años, ha cobrado notable interés la producción de olefinas ligeras, tales como etileno y propileno, a partir de metanol a través del proceso “metanol a olefinas” (MTO). Las zeolitas de poro pequeño y grandes cavidades, como la SSZ-13 (CHA), muestran un excelente comportamiento catalítico en la reacción MTO, ya que este tipo de materiales favorecen tanto la formación de los intermedios de reacción voluminosos requeridos en el proceso catalítico como la difusión de las olefinas ligeras deseadas. No obstante, si el catalizador presenta un tamaño de cristal grande, se pueden presentar serios problemas de difusión asociados a los productos formados, resultando en una rápida desactivación del catalizador por una excesiva formación de hidrocarburos voluminosos en el interior de las cavidades de la zeolita.

Recientemente, el silicoaluminato SSZ-39 con estructura AEI, también se ha descrito como un catalizador eficiente para la reacción MTO, pero su estabilidad catalítica frente a la desactivación por coque podría ser considerablemente mejorada si se lograra disminuir su tamaño de cristal a la escala nanométrica.

Así pues, con el objetivo de sintetizar la zeolita SSZ-39 en su forma nanocrystalina, se ha estudiado la transformación de la zeolita FAU como precursor de Si y Al, utilizando los cationes tetraetilfosfonio (TEP) y N,N-dimetil-3,5-dimetilpiperidonio (DMP) como agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs). Esta metodología de síntesis, ha permitido la obtención del material SSZ-39 con distintos tamaños de cristal. Por un lado, la zeolita SSZ-39 sintetizada con el catión fosfonio, P-SSZ-39, presenta un tamaño de cristal de ~ 40 nm, mientras que por otro lado, la zeolita SSZ-39 sintetizada con el catión amonio, N-SSZ-39, presenta un tamaño de ~ 0.3  $\mu\text{m}$ . Como se observa en la **Figura 1**, el catalizador nanocrystalino P-SSZ-39 presenta una mejor actividad catalítica para la reacción MTO, mostrando un incremento considerable de su tiempo de vida comparado con otros catalizadores con estructura cristalina semejante pero mayor tamaño de cristal (ver N-SSZ-39 y SSZ-13 en la **Figura 1**).



**Figura 1.-** Conversión de metanol a 350°C y WHSV=0.8h<sup>-1</sup> empleando los catalizadores SSZ-13 y SSZ-39.

## Especies superficiales sobre un catalizador modelo para Fischer-Tropsch: influencia del agua

F3

**E.M.Jimenez-Barrera<sup>1</sup>, P.Bazin<sup>2</sup>, F.Romero-Sarria<sup>1</sup>, M.Daturi<sup>2</sup>, J.A.Odrizola<sup>1</sup>**

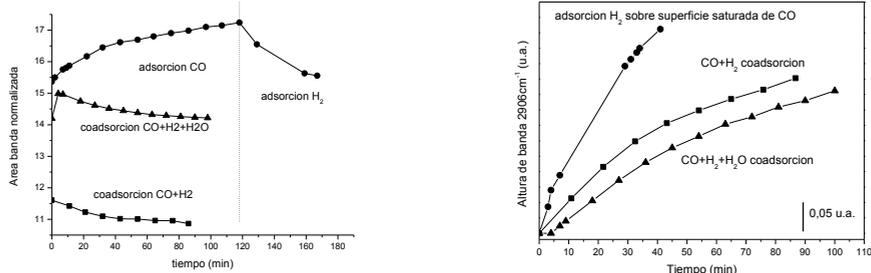
<sup>1</sup> Instituto de Ciencias Materiales de Sevilla. CSIC Cartuja. España

<sup>2</sup> Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie. Université de Caen. France.

[elena.jimenez@icmse.csic.es](mailto:elena.jimenez@icmse.csic.es)

El renovado interés por el proceso de Fischer Tropsch (FT) está asociado al previsible agotamiento de los combustibles fósiles y a los problemas medioambientales asociados. En la reacción de FT se producen hidrocarburos y agua a partir de una mezcla de CO y H<sub>2</sub> a alta temperatura y presión, dependiendo las condiciones y del catalizador utilizado. Dado que el agua es un producto de reacción, su influencia sobre la conversión y selectividad es un punto de interés. Algunos autores proponen que el agua, tanto la producida como la añadida al proceso, influye sobre la difusión de reactivos y productos dentro de los poros. Otros defienden que participa en el mecanismo de la reacción, dado que supone una fuente adicional de hidrógeno.

Para este estudio, hemos elegido un catalizador modelo 5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sobre este sólido se han llevado a cabo una serie de experiencias para intentar clarificar el papel del agua. Se ha estudiado la adsorción del CO en el sólido saturado de agua y las especies superficiales tras la adsorción de reactivos en ausencia y presencia de agua. Las experiencias han sido: adsorción de H<sub>2</sub> sobre la superficie saturada en CO, adsorción de mezclas CO/H<sub>2</sub> y CO/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. La temperatura de trabajo ha sido 150°C, y las especies implicadas se han analizado mediante espectroscopía IR. En todos los casos se observó una banda sobre 2056 cm<sup>-1</sup> atribuida a CO adsorbido linealmente sobre Ru<sup>0</sup>. Sin embargo, la posición e intensidad de esta banda se ve muy afectada por la presencia de H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. En presencia de hidrógeno esta banda se desplaza hasta 2032 cm<sup>-1</sup> debido a las interacciones repulsivas entre las moléculas de H<sub>2</sub> y CO adsorbidas, que hacen disminuir el cubrimiento de CO y por tanto el acoplamiento de los momentos dipolares de las mismas sugiriendo una disminución del número de sitios de adsorción. El análisis semicuantitativo de estas especies se ha llevado a cabo mediante integración de la banda de carbonilos y su evolución con el tiempo, se muestra en la figura 1A. También se ha estudiado la región de vibración de tensión C-H. Se observa la formación de bandas a 2926 y 2857 cm<sup>-1</sup> atribuidas a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del grupo CH<sub>2</sub>, y una tercera a 2959 cm<sup>-1</sup> asignada al grupo metilo. Las posiciones de dichas bandas son idénticas en los tres experimentos, aunque cuantitativamente sí encontramos diferencias. La evolución de la banda a 2926 cm<sup>-1</sup> con el tiempo se muestra en la figura 1B. El análisis de la fase gaseosa evidencia que en todos los casos se produce CO<sub>2</sub> (reacción de Boudouard). La cantidad de CO<sub>2</sub> formada y la intensidad de las bandas ν(C-H) son mucho mayores cuando la superficie se satura con CO antes de introducir el H<sub>2</sub>, indicando que se está dando la hidrogenación de los restos carbonáceos producidos por Boudouard. En presencia de agua, el CO<sub>2</sub> aumenta de manera continua y las bandas ν(C-H) son mucho menos intensas, sugiriendo que el agua provoca la gasificación de los restos carbonáceos. Aunque las condiciones del trabajo no son las de FT, estas observaciones sugieren que la presencia de agua en la alimentación de un reactor FT llevaría a una mejora de la estabilidad catalítica por eliminación de los restos carbonáceos que acabarían desactivando el sólido.



**Figura 1.** Evolución con el tiempo de (A) área de banda normalizada de carbonilo lineal sobre rutenio y (B) altura de la banda a 2926 cm<sup>-1</sup> a 150°C. Adsorción de CO sobre Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 130 min y posterior adsorción de H<sub>2</sub> (●); adsorción de una mezcla equimolecular CO+H<sub>2</sub> (■); adsorción de una mezcla equimolecular CO+H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O (▲).

## Estudio *in situ* de la activación de catalizadores basados en paladio por XAS

C. Wittee-Lopes<sup>1,2</sup>, J.L. Cerrillo<sup>1</sup>, A.E. Palomares<sup>1</sup>, F. Rey<sup>1</sup>

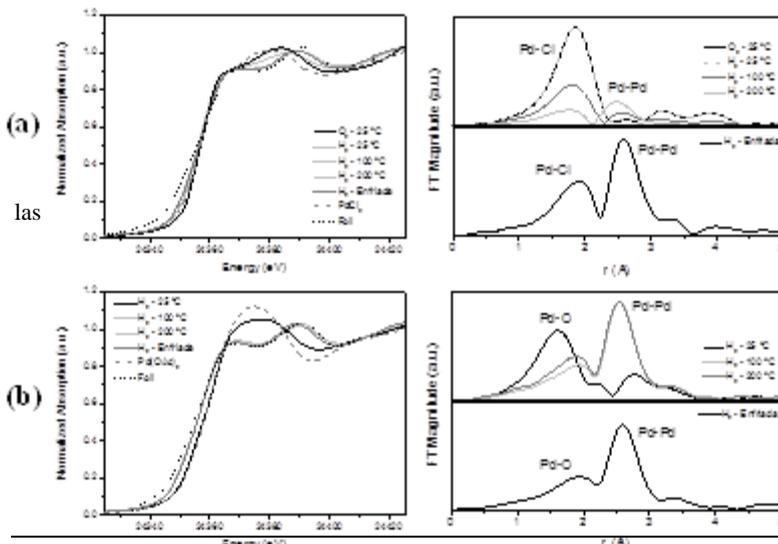
<sup>1</sup>Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV), Av. De los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

<sup>2</sup>CAPES Foundation, Ministry of Education of Brazil, 70040-020 Brasília – DF, Brazil.

[chwitlo@itq.upv.es](mailto:chwitlo@itq.upv.es)

La espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) se ha utilizado para determinar las especies de Pd presentes en diversos catalizadores con distinta actividad en la reducción catalítica de bromatos. Los catalizadores fueron obtenidos con diferentes precursores de Pd ( $\text{PdCl}_2$  y  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ), siendo el preparado con  $\text{PdCl}_2$  el más activo en la conversión de bromatos a bromuros. Para analizar estas diferencias, se ha estudiado *in situ* la evolución de las especies de Pd durante el proceso de activación térmica (reducción con  $\text{H}_2$ ) de los catalizadores. Éstos se han preparado por impregnación en vía húmeda, adicionando una disolución del precursor de Pd sobre el soporte (carbón activo), con el fin de obtener un 7 % en peso de Pd después del proceso de activación. Las medidas de XAS se han realizado en el borde K del Pd (24350 eV) en la línea CLÆSS del sincrotrón español ALBA.

En la **Figura 1** están representados los datos de XANES (izquierda) y EXAFS (derecha) referentes al proceso de activación de los catalizadores obtenidos con los precursores  $\text{PdCl}_2$ (a) y  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (b). Se puede observar que la forma inicial de los espectros es similar a la forma de los espectros de los patrones  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , ambos con la posición del borde de absorción a 24354 eV, característico de  $\text{Pd}^{2+}$ . Con el aumento de la temperatura a 200 °C y posterior enfriamiento a 25 °C, se observa un desplazamiento del borde de absorción a menores energías (24350 eV), siendo la forma del espectro final semejante a la del espectro del Pd foil, confirmando la reducción de las especies de  $\text{Pd}^{2+}$  a  $\text{Pd}^0$ . Los  $|\text{FT}|$  de las señales EXAFS (peso  $\text{k}^2$ ) muestran que los espectros iniciales (25 °C) de ambos catalizadores están compuestos por un pico intenso a distancias más cortas (2-2.3Å, distancia no corregida en fase) relativos a los enlaces Pd-O y Pd-Cl de los precursores. Conforme la temperatura aumenta, aparece un pico a mayores distancias, relacionado con el enlace Pd-Pd, debido a la reducción del metal. Sin embargo, todavía se aprecian unos picos relativos al Pd enlazado a átomos de los precursores (O y Cl), lo que indica una descomposición incompleta de los precursores tras el proceso. El análisis cuantitativo de los datos de EXAFS indica que el número de coordinación del Pd (Pd-Pd) es igual a 6.8 y 8.2, para las muestras obtenidas con cloruro y acetato de paladio, respectivamente, valores característicos de nanopartículas. Las diferencias de actividad en la reacción pueden ser explicadas en términos del tamaño de la nanopartícula formada en la activación. Normalmente mayores números de coordinación se relacionan con mayores tamaños de partícula y esto indica una peor dispersión del Pd, lo que podría explicar la menor actividad del catalizador preparado a partir de acetato. Aun así, tampoco habría que descartar que esta menor actividad se relacionase con la presencia de especies no reducidas de Pd-O, pues éstas no son activas en la reacción.



**Figura 1** – Espectros XANES normalizados en el borde K del Pd (izquierda) y  $|\text{FT}|$  de las señales EXAFS con peso  $\text{k}^2$  (derecha) de muestras Pd/C-Cloruro (a) y Pd/C-Acetato (b).

## Síntesis y funcionalización de aerogeles para su uso en catálisis y almacenamiento de H<sub>2</sub>

F5

**LM Sanz-Moral<sup>1</sup>, M Rueda<sup>1</sup>, A Navarrete<sup>1</sup>, A Romero<sup>1</sup>, A. Nieto-Márquez<sup>2</sup> y Á Martín<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Grupo de procesos a presión. – Dpt. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente – Universidad de Valladolid. Calle Doctor Mergelina s/n. CP 47011 Valladolid, ESPAÑA.

<sup>2</sup>Dpt. de Ingeniería Mecánica, Química y Diseño Industrial –Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, ESPAÑA  
[luisism86@gmail.com](mailto:luisism86@gmail.com)

Los aerogeles son materiales que presentan propiedades muy interesantes como una alta superficie específica (400–1500 m<sup>2</sup>/g), un diámetro de poro de ~20 nm, baja densidad (0.25–0.5 g/cm<sup>3</sup>), baja conductividad térmica (0.016–0.03 W/m K), muy baja constante dieléctrica (1.008–2.27) y un bajo índice de difracción (1.002–1.046). Esto hace de ellos materiales muy atractivos para diferentes aplicaciones. Se presenta un estudio de síntesis y funcionalización gradual de aerogeles de sílice y de sílice/carbono, así como su posterior impregnación con nanopartículas (Pd, con fines catalíticos) o con hidruros (utilizando la matriz como soporte de los mismos y persiguiendo el almacenamiento de H<sub>2</sub> en estado sólido)

La síntesis de los aerogeles fue efectuada mediante sol-gel, utilizando tetrametilortosilicato como precursor. La hidrólisis y posterior condensación fue seguida de la extracción del metanol restante en sus poros mediante CO<sub>2</sub> supercrítico con el fin de no dañar su estructura mesoporosa. El secado supercrítico fue grabado en su totalidad para seguir la evolución del tamaño del gel así como los fenómenos de transferencia de materia. Las observaciones permitieron concluir que durante la descompresión tiene lugar una contracción del material de entorno al 3–4% y que los fenómenos de transferencia de materia son gobernados por la convección en las primeras fases para terminar siendo la difusión el fenómeno dominante.

En la segunda parte de nuestro trabajo se ha intentado funcionalizar la superficie de los aerogels de silicio con la finalidad de gobernar la cantidad de los grupos silanol en superficie. Para ello se hizo uso del medio supercrítico para disolver las sustancias silanzantes (trimetiletoxosilano, octiltrimetoxosilano y clorotrimetilsilano). Los efectos de la presión de trabajo y la concentración de los silanzantes fue analizada mediante FTIR y siguiendo la evolución de sus propiedades texturales mediante isoterma de adsorción de nitrógeno. Debido a la funcionalización las áreas específicas cayeron entre un 13–17 % mientras que los volúmenes de poro llegaron a caer hasta en un 50 %. En cuanto a la funcionalización se consiguió graduar, llegando a sintetizarse aerogeles totalmente hidrófobos.

A continuación, se ha procedido a la impregnación de los aerogeles con nanopartículas de Pd, haciendo uso de 3 técnicas: la síntesis directa, la impregnación húmeda y la impregnación con CO<sub>2</sub> supercrítico. Los materiales resultantes fueron caracterizados obteniéndose cargas metálicas de entre un 0.13–1.61%, jugando con la concentración de la suspensión (Pd-PVP en la síntesis directa) o de la disolución de Pd(acac)<sub>2</sub> en el caso de la impregnación húmeda o supercrítica. La difracción de rayos X y la microscopía demostraron una distribución homogénea de las partículas así como un tamaño de partículas de entre 5 y 30nm. En general, las propiedades texturales no mostraron importantes variaciones, pero sí los grupos en superficie que cambiaron dependiendo de la ruta de síntesis seguida. Esto se tradujo en importantes variaciones en la selectividad de los catalizadores sintetizados (fueron probados en la hidrogenación de D-glucosa).

Finalmente se ha desarrollado un aerogel híbrido de sílice/carbono pirolizando aerogeles de resorcinol-formaldehído y sílice. Estos soportes han sido posteriormente impregnados con un hidruro (etano 1–2 diaminoborano) mediante la técnica incipiente, en concentraciones de entre un 10 y un 50 %. Los DSC han confirmado que el hecho de confinar el hidruro ha conseguido reducir la temperatura de descomposición de los mismos. La liberación de H<sub>2</sub> desde este hidruro soportado se ha conseguido mediante el calentamiento convencional de la muestra, así como aplicando microondas, mejorando así la eficiencia en el calentamiento y consiguiendo un calentamiento más uniforme y sin gradientes de temperatura.

### Agradecimientos

Trabajo enmarcado dentro del Proyecto ENE2011-24547, “LHYGHTS” del MINECO.

## Transformaciones cristalinas de un polímero de coordinación laminar basado en Zn(II)

**A. Perea-Cachero<sup>1</sup>, B. Seoane<sup>2</sup>, B. Diosdado<sup>3</sup>, C. Téllez<sup>1</sup>, J. Coronas<sup>1</sup>**

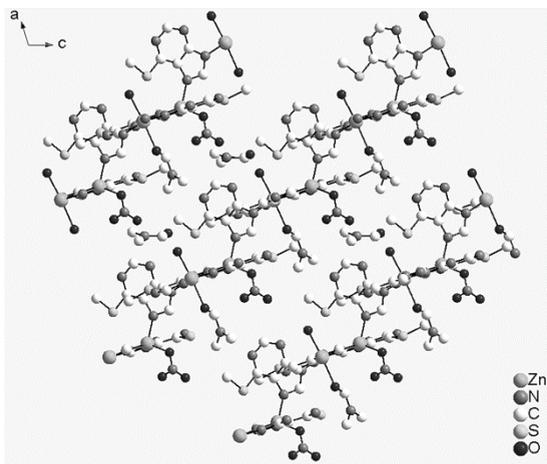
<sup>1</sup> *Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente e Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza (UZAR), 50018 Zaragoza, España*

<sup>2</sup> *Catalysis Engineering, ChemE, Delft University of Technology, 2628 BL Delft, The Netherlands*

<sup>3</sup> *Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia, UZAR, 50009 Zaragoza, España*  
[aperea@unizar.es](mailto:aperea@unizar.es)

Los polímeros de coordinación (*coordination polymers*, CPs) son compuestos híbridos constituidos por la conexión de iones o clústeres metálicos y moléculas orgánicas (ligandos) a través de enlaces de coordinación, dando lugar a estructuras uni-, bi- o tridimensionales. La existencia de una amplia gama de metales y ligandos distintos origina la oportunidad de preparar una infinidad de CPs con propiedades diferentes. Por otro lado, los materiales cristalinos laminares presentan propiedades fisicoquímicas excepcionales debido a su estructura en dos dimensiones. Entre estos destacan los polímeros de coordinación laminares (*layered coordination polymers*, LCPs) puesto que su estructura y superficie química pueden diseñarse eligiendo el constituyente orgánico apropiado. La posibilidad de contener en su estructura iones metálicos activos y ligandos orgánicos funcionalizados los convierte en catalizadores heterogéneos de gran proyección.

El UZAR-S12 es un LCP compuesto por iones  $Zn^{2+}$  y varios tipos de ligando: aniones nitrato, aniones 6-(metilmercapto)purinato y moléculas de  $H_2O$  y N,N-dimetilformamida (DMF) (**Figura 1**). Sus láminas se disponen formando una estructura tridimensional entre las que se encuentran moléculas de DMF. En esta comunicación se describen las transformaciones cristalinas del UZAR-S12 que se producen al intercambiar los ligandos DMF por moléculas de metanol y N,N-dietilformamida (DEF) causando una contracción y una expansión de su estructura, respectivamente. Este intercambio es reversible; la estructura inicial del UZAR-S12 se recupera tras el contacto con DMF. El reemplazamiento de los ligandos se realiza con los disolventes en fase líquida o vapor. No obstante, al emplearlos en estado líquido se pierde cristalinidad, mientras que esta prácticamente se mantiene en fase vapor. Asimismo, es posible extraer las moléculas de DMF situadas entre las láminas del UZAR-S12 sin producir cambios en su estructura. La eliminación de las moléculas huésped de DMF es una *crystal-to-crystal transformation* puesto que se conserva el orden de la red cristalina tras un estímulo externo. Esta clase de transformaciones es muy útil porque permite la asignación inequívoca del producto obtenido y abre el camino hacia el estudio sistemático de reacciones en estado sólido.



**Figura 1-Empaquetamiento cristalino a lo largo del eje b.** Los átomos de H se han omitido por claridad.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por el Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-40556-R) y el Fondo Social Europeo (ESF) a través del Gobierno de Aragón (DGA, T05). A. P-C. agradece una beca predoctoral a la DGA.

## Síntesis y caracterización de nanopartículas de MgO, ZrO<sub>2</sub>, y óxidos mixtos MgO-ZrO<sub>2</sub> a través del método de microemulsión y sol-gel

**A. Parejas<sup>1</sup>, V. Montes<sup>1</sup>, J. Hidalgo<sup>1</sup>, A. Marinas<sup>1</sup>, J.M. Marinas<sup>1</sup>, F.J. Urbano<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Departamento de Química Orgánica. Universidad de Córdoba. Campus de Rabanales. Edificio Marie Curie. 14014-Córdoba.*  
[q12nabaa@uco.es](mailto:q12nabaa@uco.es)

El MgO y el ZrO<sub>2</sub> son utilizados en una gran variedad de reacciones químicas como catalizadores, o como soportes, debido tanto a sus propiedades ácido-básicas, como a su resistencia químico-física. Los métodos utilizados para la síntesis de ambos óxidos son muy variados, siendo el más extendido y estudiado el método sol-gel. En el presente trabajo, se empleó un método de síntesis poco estudiado y aplicado a este tipo de óxidos, el método de microemulsión, abriendo una nueva ruta y horizontes a estos óxidos metálicos.

Para este objetivo, se sintetizaron MgO, ZrO<sub>2</sub> y mezclas de MgO-ZrO<sub>2</sub>, en porcentajes molares Mg:Zr= 75:25, 50:50, 25:75, por el método de microemulsión, y como referencia, se sintetizaron los mismos materiales utilizando el método de sol-gel. En ambos métodos de síntesis se utilizaron como agentes precursores las sales de nitrato de Mg y Zr, y como agente precipitante el NH<sub>4</sub>OH (disolución a pH 10). En la técnica de microemulsión se eligió un sistema de w/o, CTAB como surfactante, iso-octano y butan-1-ol.

Todos los materiales se caracterizaron con diferentes técnicas como ATG, donde se muestra que las pérdidas de peso para los óxidos mixtos son una combinación de los óxidos puros. Sin embargo, los perfiles del flujo de calor detectado, demuestran que la cristalización de los sólidos mixtos no es una combinación de los puros, sino que está influenciada por la presencia de los dos metales usados, existiendo una interacción entre ellos. De la misma manera, las superficies específicas obtenidas por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET) de los óxidos mixtos, fueron más altas de lo esperado si asumimos una mezcla física. Asimismo, el efecto del surfactante era notable en los sólidos obtenidos por el método de microemulsión con alto contenido en Zr, ya que sus isothermas se diferencian de las obtenidas por los mismos sólidos sintetizados por el método sol-gel.

Las técnicas de EDX y XPS se utilizaron para conocer la composición química de los materiales sintetizados (**Tabla 1**). Analizando los datos de XPS, se observa cómo el interior de las partículas de los óxidos mixtos están compuestas por MgO y recubiertas por ZrO<sub>2</sub>, hecho que se confirmó a través de microfotografías realizadas.

**Tabla 1.** Composición química determinada mediante EDX y XPS de los diferentes catalizadores sintetizados por ambas rutas.

Mg:Zr (% molar)	Método sol-gel				Método de microemulsión			
	EDX		XPS		EDX		XPS	
	Mg	Zr	Mg	Zr	Mg	Zr	Mg	Zr
100:0	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0	0.0
75:25	94.0	6.0	69.4	30.6	90.6	9.4	74.2	25.8
50:50	67.7	32.3	60.3	39.7	70.5	29.5	27.4	72.6
25:75	32.6	67.4	10.4	89.6	22.3	77.7	3.5	96.5
0:100	0.0	100.0	0	100	0	100	0	100

Los ensayos de acidez-basicidad (reacción modelo del propan-2-ol) de los sólidos obtenidos por sol-gel y microemulsión difieren, dejando patente la importancia del método de síntesis, mostrando los sólidos sintetizados por microemulsión una mayor acidez.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Fundación Ramón Areces.

## Nanoestructuras superficiales basadas en CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> estabilizado con calcio. Preparación, caracterización y estudio de sus propiedades redox

**D. Goma, J.J. Calvino, J.J. Delgado y M.A. Cauqui**

*Departamento de Ciencia de las Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica.*

*Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz)*

[dani.gomajimenez@uca.es](mailto:dani.gomajimenez@uca.es)

La combinación de CeO<sub>2</sub> con ZrO<sub>2</sub> permite obtener sistemas de elevadas prestaciones redox, debido como es bien sabido al desarrollo de una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno y una mejora de la reducibilidad. La necesidad de optimizar estas combinaciones desde el punto de vista del contenido en lantánido ha llevado a diseñar en los últimos años sistemas formados por un número reducido de capas de CeO<sub>2</sub> dispersas sobre circonia. Recientemente se ha evidenciado que, cuando son convenientemente activados mediante tratamientos químico-térmicos, consistentes por lo general en una reducción severa a alta temperatura (> 950°C) seguida de una oxidación suave (500°C), estos sistemas son capaces incluso de mostrar propiedades redox comparables a las ofrecidas por metales nobles altamente dispersos sobre CeO<sub>2</sub>. Dicha singularidad parece radicar en la formación en superficie de nanoestructuras Ce-Zr-O de tipo pirocloro, para lo cual se precisa disponer de un buen ajuste estructural entre el CeO<sub>2</sub> y la circonia utilizada como soporte. Es por ello que se suele partir de fases de ZrO<sub>2</sub> con una estructura cúbico/tetragonal adecuadamente estabilizada mediante la incorporación de itrio. La función del itrio en este tipo de formulaciones parece restringirse según diversos estudios a facilitar la coherencia estructural del soporte con la fase fluorita característica del CeO<sub>2</sub>. En este sentido, y teniendo en cuenta que este elemento es igualmente considerado como elemento crítico desde el punto de vista de su disponibilidad, se ha creído conveniente investigar formulaciones basadas en el uso de un elemento más común como el calcio en sustitución del itrio. La capacidad de este elemento para estabilizar como dopante la fase cúbica del ZrO<sub>2</sub> es de sobra conocida. Por otra parte, la incorporación de calcio puede contribuir al desarrollo de propiedades ácido-base diferentes a las propias de los sistemas Ce-Zr-O, permitiendo por tanto su uso en procesos catalíticos en los que dichas propiedades, en combinación con las de tipo redox inherentes a estos óxidos, puedan ser de interés.

En el presente trabajo se investigan muestras constituidas por CeO<sub>2</sub> soportado sobre ZrO<sub>2</sub> estabilizado con Ca (CSZ). Los óxidos CSZ se han preparado mediante síntesis hidrotermal a 200°C, partiendo de disoluciones acuosas de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O y ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O en proporción adecuada para obtener contenidos molares en Ca de 0, 4 y 20%. Antes de su introducción en el reactor hidrotermal, dichas disoluciones fueron basificadas hasta pH 10 con NaOH 1M. A modo de referencia se preparó igualmente un ZrO<sub>2</sub> estabilizado con un contenido en Y del 8% (YSZ), empleando como precursor Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. La incorporación del CeO<sub>2</sub> se hizo mediante impregnación a humedad incipiente a partir de una disolución acuosa de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. El contenido en cerio fue en todos los casos del 15% molar. Tras la impregnación y el secado posterior, las muestras fueron calcinadas a 500°C durante 1 hora.

**Tabla 1.- Relación de óxidos investigados**

	Ce/20CSZ	Ce/4CSZ	Ce/0CSZ	Ce/8YSZ
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	113	89	56	75

El conjunto de muestras estudiadas junto con las propiedades texturales de las mismas se recogen en la Tabla 1. Todas ellas han sido sometidas a ensayos de reducción térmica programada y capacidad de almacenamiento de oxígeno, al objeto de establecer el efecto del contenido en calcio sobre dichas propiedades. Se presentarán igualmente resultados relativos al efecto de los tratamientos químico-térmicos de activación sobre el comportamiento redox de estos óxidos, intentando establecer correlaciones con las propiedades estructurales desarrolladas por los mismos.

## Oligomerización de olefinas para la producción de combustibles líquidos sintéticos

F9

**M.R. Díaz-Rey<sup>1</sup>, C. Martínez<sup>1</sup>, E. Dorskoci<sup>2</sup>, A. Corma<sup>1</sup>**

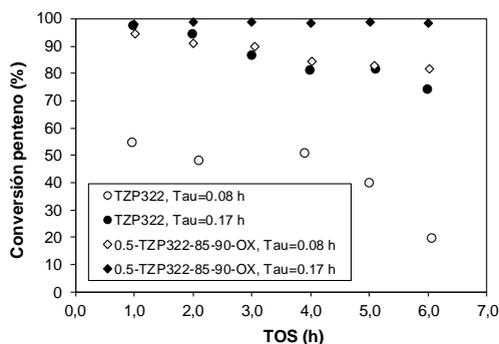
<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. De los Naranjos s/n, 46022-Valencia, España

<sup>2</sup> BP Products North America Inc., 150 West Warrenville Rd., Naperville, IL 60563, USA  
[mediare@itq.upv.es](mailto:mediare@itq.upv.es)

La oligomerización de olefinas ligeras representa una importante ruta industrial para la producción sostenible de combustibles líquidos sintéticos libres de azufre y aromáticos. En este proceso, seleccionando adecuadamente el catalizador y las condiciones de operación, se puede dirigir la reacción hacia la formación preferente de mezclas de compuestos olefínicos en el rango de la gasolina o del diesel. La oligomerización de alquenos de bajo peso molecular se consigue con el uso de catalizadores ácidos, y entre ellos las zeolitas de poro medio han mostrado ser los más adecuados para obtener destilados medios de alta calidad. Sin embargo, estos catalizadores presentan problemas difusionales, lo que conlleva a un enriquecimiento de oligómeros pesados en los microporos que provoca la desactivación del catalizador. Por ello, para mejorar la selectividad a los productos deseados y reducir la velocidad de desactivación del catalizador se requiere del diseño de catalizadores con una acidez y propiedades texturales óptimas. En el presente trabajo se han evaluado una serie de zeolitas comerciales de poro medio (CBV5020, TZP322) que, con el objetivo de mejorar la actividad, selectividad y vida del catalizador, se han modificado mediante tratamientos de desilicación con NaOH (0.2M, 0.5M) y desaluminación con ácido oxálico. Este estudio se realizó a fin de evaluar la influencia de la presencia de mesoporos y densidad de centros ácidos en el proceso de oligomerización de olefinas ligeras. Tanto los catalizadores comerciales como los modificados se caracterizaron mediante ICP, DRX, FT-IR, SEM, RMN y XPS. En la tabla 1 se presentan algunos de los resultados de caracterización de los catalizadores empleados. Cabe destacar que el tratamiento con disoluciones de NaOH de baja concentración no genera mesoporosidad, requiriéndose el empleo de concentraciones mayores, caso en el que se aprecia un aumento significativo de la relación Si/Al y una disminución de la densidad de centros ácidos Brønsted con estos tratamientos. El estudio de actividad catalítica se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases, a 200°C, 4.0MPa, con una relación molar penteno/heptano=1.5 y variando el tiempo de contacto entre 0.08 y 0.17 h. Los resultados indican que son necesarias alta densidad de sitios activos Brønsted y pequeños cristales para obtener una conversión de olefina elevada, siendo el catalizador 0.5TZP322 el que muestra los mejores resultados debido a que presenta un compromiso entre el aumento del volumen de mesoporo y la pérdida de sitios activos. En la figura 1 puede apreciarse una notable mejora en la actividad inicial y una menor velocidad de desactivación del catalizador 0.5TZP322 en comparación con el catalizador comercial de partida, siendo este efecto más acusado a velocidades espaciales bajas.

**Tabla 1- Caracterización de los catalizadores empleados**

Catalizador	Si/Al	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mesoporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Acidez <sub>B150</sub> (mmol <sub>pir</sub> /g)
TZP322	11	391	0.112	0.668
0.2-TZP322	16	396	0.144	0.353
0.5-TZP322	19	483	0.299	0.253
CBV5020	24	375	0.085	0.304
0.2-CBV5020	28	431	0.267	0.125
0.5-CBV5020	47	513	0.856	0.135



**Figura 1- Conversión de penteno**

### Agradecimientos

Los autores agradecen a MINECO la financiación a través del programa “Severo Ochoa” (SEV 2012-0267), MAT2015-71261-R y CTQ2015-70126-R. M.R.D.R. agradece al Programa Internacional La Caixa-Severo Ochoa por el contrato predoctoral para la formación de doctores.

# F10 Preparación y caracterización de catalizadores nanoestructurados tipo core@shell de ceria soportada sobre circonia y circonia estabilizada con ytria

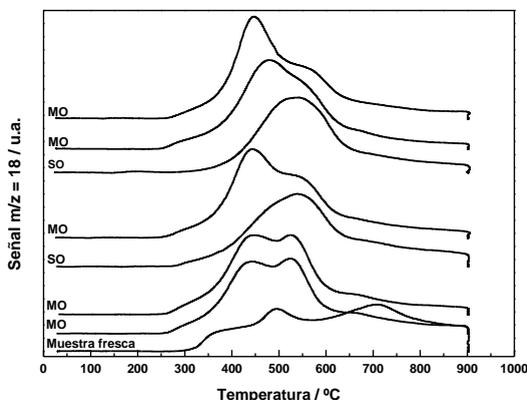
**A. Barroso-Bogeat, G. Blanco, J.M. Pintado, A.B. Hungría, J.J. Calvino**

*Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real, España*  
[adrian.barroso@uca.es](mailto:adrian.barroso@uca.es)

Los óxidos mixtos ceria-circonia constituyen un grupo de materiales ampliamente utilizados como catalizadores y soportes de catalizador para una gran variedad de procesos químicos relacionados con catálisis medioambiental. Sin embargo, la reducción del contenido total de elementos lantánidos en catálisis heterogénea se ha convertido, por razones económicas y geoestratégicas, en un tema objeto de una importante actividad investigadora. Una de las estrategias para abordar este reto consiste en optimizar el contenido de ceria en estas formulaciones mediante su deposición como fase superficial de espesor nanométrico, con estructura controlada tipo pirocloro, por crecimiento coherente sobre nanocristales de circonia. La formación de capas extendidas se ha considerado uno de los factores claves en el comportamiento de la fase pirocloro, razón por la cual en el presente trabajo se han preparado sistemas tipo core@shell ceria-circonia y ceria-circonia estabilizada con ytria. El objetivo último ha sido estudiar el proceso de integración de la capa superficial de ceria en el óxido soporte mediante sucesivos tratamientos de envejecimiento redox a elevada temperatura.

Los soportes empleados fueron nanopartículas comerciales de circonia ( $S_{BET} = 35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y circonia estabilizada con ytria ( $S_{BET} = 69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) con 8% molar de ytrio, ambos suministrados por SkySpring® y con un tamaño promedio de partícula entre 20 y 30 nm. Se prepararon recubrimientos correspondientes a 3, 6 y 9 monocapas de ceria, empleando un método de precipitación mediante hidrólisis controlada de hexametilentetramina a una temperatura de 75 °C. A continuación, las muestras se secaron en estufa a 80 °C durante 12 h y se calcinaron a 350 °C durante 1 h en un horno mufla. Los catalizadores resultantes se caracterizaron mediante adsorción física de  $\text{N}_2$  a -196 °C, ICP-MS, DRX, XPS y microscopía electrónica. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a sucesivos tratamientos de reducción térmica programada (TPR-MS) en  $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$  hasta una temperatura de 900 °C. Tratamientos alternativos de reoxidación a baja (350 °C, MO) y elevada temperatura (900 °C, SO) en  $\text{O}_2(5\%)/\text{He}$  fueron aplicados después de cada reducción a 900 °C. En la Figura 1 se muestran los resultados de una serie completa de experimentos para la muestra de circonia recubierta con 9 monocapas de ceria.

**Figura 1**-Curvas TPR-MS (evolución de agua) para la muestra de circonia recubierta con 9 monocapas de ceria



Los resultados preliminares obtenidos revelan la efectividad del método sintético seleccionado para conseguir la deposición de la ceria sobre el óxido soporte. Asimismo, las curvas TPR-MS sugieren que la integración del cerio en la circonia se produce de un modo relativamente sencillo tras el primer tratamiento de reducción a 900 °C, obteniendo a partir de ese momento un patrón de comportamiento reproducible, del tipo del observado en los óxidos de cerio y circonio masivos.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad a través del proyecto MAT-2013-40823-R.

## Catalizadores Ni/zeolita para metanación de CO<sub>2</sub>

F11

**A. Quindimil, B. Pereda-Ayo, U. De la Torre, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco**  
*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*  
[adrian.quindimil@ehu.es](mailto:adrian.quindimil@ehu.es)

La emisión excesiva de gases de efecto invernadero antropogénico (especialmente dióxido de carbono), derivada de la producción de energía a partir de combustibles fósiles es la principal causa del cambio climático. Con el fin de eliminar los problemas de contaminación ambiental y estabilizar las emisiones de GEI se están proponiendo diversas rutas de valorización de CO<sub>2</sub> entre las cuales destaca la metanación. El CO<sub>2</sub> capturado de los gases de combustión puede combinarse con H<sub>2</sub> generado a partir de energías renovables y ser catalíticamente convertido a gas natural sintético (GNS) de acuerdo con la reacción de Sabatier ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Este proceso permite disminuir la dependencia de combustible, mientras simultáneamente se reducen las emisiones de GEI y se evitan los impuestos sobre el carbono. El principal objetivo de este trabajo ha sido diseñar catalizadores basados en Ni soportado sobre diferentes zeolitas para llevar a cabo la metanación de CO<sub>2</sub>. Se han preparado 4 catalizadores 10%Ni/zeolita mediante el método de impregnación húmeda. Se ha utilizado Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O como sal precursora y las zeolitas H-Y, H-BETA, H-ZSM-5 y SAPO-34 como soporte catalítico. Tras la preparación, todas las muestras han sido caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), adsorción física de N<sub>2</sub>, reducción a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). El comportamiento particular y rendimiento de los catalizadores Ni/zeolita ha sido evaluado mediante ensayos de reacción (condiciones: T = 200–450 °C, He:H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 20:4:1, Q<sub>TOTAL</sub> = 250 cm<sup>3</sup>/min y GHSV = 15000 h<sup>-1</sup>).

Los picos de consumo de hidrógeno que se pueden observar en la Figura 1 indican la presencia de diferentes especies de níquel dentro de la estructura de las zeolitas H-Y, H-BETA, H-ZSM-5 y SAPO-34.

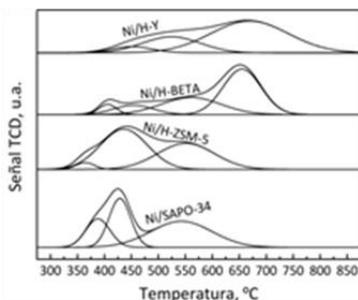


Figura 1. Perfiles H<sub>2</sub>-TPR de los catalizadores Ni/zeolita preparados mediante impregnación.

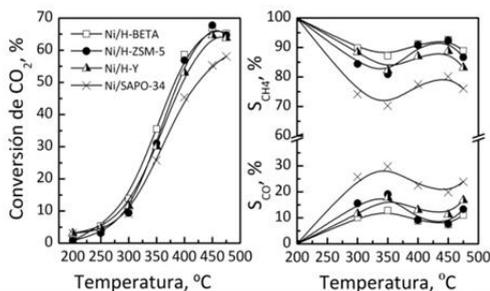


Figura 2. Conversión de CO<sub>2</sub> y selectividades a CH<sub>4</sub> y CO en función de la temperatura.

Los picos que aparecen a menores temperaturas con máximos en torno a 400 – 450 °C se atribuyen a la reducción de partículas de NiO de diverso tamaño localizadas en la superficie exterior, mientras que los picos que aparecen a temperaturas superiores se atribuyen a la reducción del catión Ni(II) tetraédrico que interactúa con diferentes centros estructurales de la zeolita. En la Figura 2 se muestra la conversión de CO<sub>2</sub> y selectividades a CH<sub>4</sub> y CO en función de la temperatura. La actividad de los catalizadores decrece en el siguiente orden: Ni/H-BETA ( $T_{50} = 380$  °C) > Ni/H-ZSM-5 ( $T_{50} = 385$  °C) > Ni/H-Y ( $T_{50} = 390$  °C) > Ni/SAPO-34 ( $T_{50} = 420$  °C). La selectividad de los catalizadores hacia la producción de metano decrece en el mismo orden: Ni/H-BETA ( $S_{\text{CH}_4} > 90\%$ ) > Ni/H-ZSM-5 ( $S_{\text{CH}_4} > 85\%$ ) > Ni/H-Y ( $S_{\text{CH}_4} > 85\%$ ) > Ni/SAPO-34 ( $S_{\text{CH}_4} > 80\%$ ). La mayor actividad y selectividad del catalizador Ni/H-BETA se atribuye a una mayor dispersión de la fase activa (Ni<sup>0</sup>) y a una mayor interacción metal-soporte. Por esa razón, se ha determinado que la H-BETA es el mejor soporte.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero del Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2015-67597-C2-1-R) y al Gobierno Vasco (IT657-13). Uno de los autores (AQ) agradece a la UPV/EHU la beca predoctoral concedida.

# F12 Producción de biocombustibles mediante hidrodesoxigenación de ácido oleico sobre Ru/CMK-3

M. López-Domínguez<sup>1</sup>, J. Fdez-Quílez, B. Paredes<sup>1</sup>, D.P. Serrano<sup>1,2</sup>, J.A. Botas<sup>1</sup>, J.M. Escola<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, C/Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid.

<sup>2</sup>Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía, C/Ramón de la Sagra 3, 28935, Móstoles, Madrid.  
[maria.lopez.dominguez@urjc.es](mailto:maria.lopez.dominguez@urjc.es)

La problemática energética asociada al cambio climático debido al uso de los recursos fósiles, plantea la necesidad de buscar otras fuentes diferentes para la producción de hidrocarburos. Una alternativa la constituyen los aceites vegetales, fundamentalmente aquellos de uso no alimentario, debido a su alto contenido energético y baja proporción de oxígeno. Entre las diferentes tecnologías disponibles, destacan los procesos de hidrotratamiento catalítico que permiten la eliminación del oxígeno aumentando su densidad energética y obteniendo combustibles muy similares a los actuales, con lo que se evita realizar modificaciones en los motores.

En este trabajo se estudia el comportamiento del catalizador Ru/CMK-3 en la hidrodesoxigenación (HDO) de ácido oleico, un ácido graso muy habitual en la composición de los aceites vegetales. Se ha contrastado el efecto de la estructura mesoporosa del catalizador Ru/CMK-3 comparando su actividad con la de un catalizador Ru/carbón activado comercial (Ru/C activado), tomado como referencia.

Tras un estudio exhaustivo del efecto de las variables de operación, las reacciones de HDO se realizaron en un reactor de lecho fijo en las siguientes condiciones: 300 °C, 30 bar y 2 h<sup>-1</sup> (WHSV), con un tiempo de reacción (TOS) de 180 minutos y una corriente de hidrógeno de 30 mL/min. En la Figura 1 se representa la distribución de productos obtenida con los dos catalizadores, ambos impregnados con rutenio al 1 % p/p.

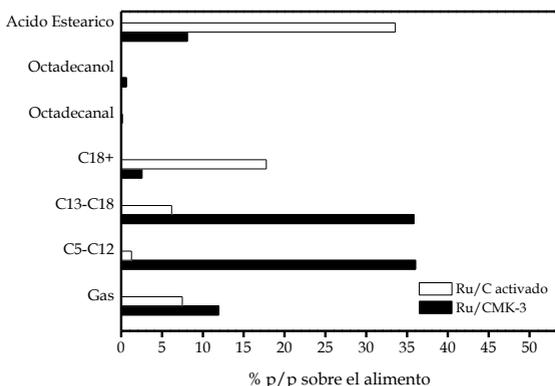


Figura 1- Distribución de productos (TOS = 180 min)

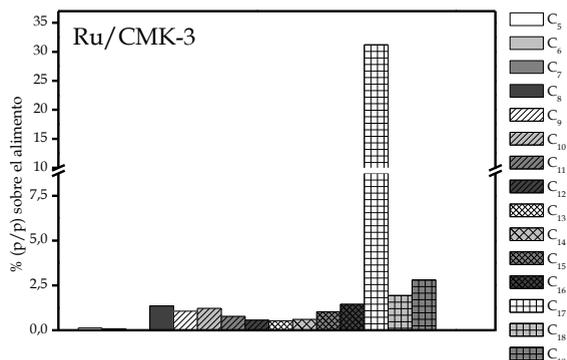


Figura 2- Distribución de hidrocarburos por número de átomos de carbono

El catalizador Ru/CMK-3 presenta un rendimiento a los productos de interés (gasolina y gasóleo) superior al 70 %, mientras que el catalizador Ru/C activado apenas alcanza el 8 %. Como se puede ver en la Figura 2, la ruta de reacción predominante en el caso del catalizador Ru/CMK-3 es la descarboxilación, ya que el rendimiento a n-C<sub>17</sub> supera el 30 %. El posible motivo de esta elevada selectividad a hidrocarburos tipo gasolina y gasóleo es la estructura uniformemente mesoporosa del catalizador Ru/CMK-3.

Así pues, el catalizador Ru/CMK-3 presenta unas características prometedoras para la conversión de ácidos grasos en combustibles tipo gasolina y gasóleo.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la investigación al Ministerio de Economía y Competitividad – Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación (ENE2011-29643-C02-01 y ENE2011-29643-C02-02).

# Producción de combustibles solares mediante el desarrollo de perovskitas con capacidad redox para la disociación termoquímica de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O

F13

D. Sastre<sup>1</sup>, A. J. Carrillo, D. P. Serrano<sup>1,2</sup>, P. Pizarro<sup>1,2</sup>, J.M. Coronado<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Unidad de Procesos Termoquímicos del 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.

[daniel.sastre@imdea.org](mailto:daniel.sastre@imdea.org)

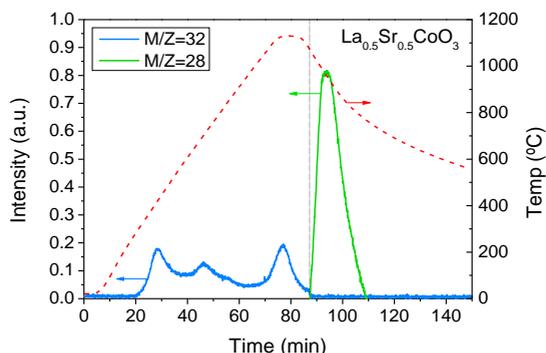
La producción de H<sub>2</sub> y gas de síntesis mediante ciclos termoquímicos redox aprovechando la energía solar, se presentan como una prometedora alternativa a la producción de combustibles fósiles procedentes del petróleo. Esta tecnología transforma CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en combustibles solares, CO y H<sub>2</sub> respectivamente, gracias al proceso de reducción-oxidación de perovskitas, óxidos mixtos con estructura ABO<sub>3</sub> y que presentan alta estabilidad térmica y cinéticas de reacción relativamente rápidas. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



En este trabajo se han sintetizado perovskitas con composiciones complejas, que incorporan hasta cuatro metales diferentes, como son las de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>3</sub> y La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, mediante el método Pechini modificado. Las muestras han sido caracterizadas por técnicas de análisis elemental (ICP-OES), difracción de rayos X (DRX) y microscopía de barrido de electrones (SEM). La actividad redox de los materiales se ha estudiado mediante dos vías: a) análisis termogravimétrico, alcanzando temperaturas de hasta 1300°C en atmósfera inerte para la reacción de reducción y de 1000°C con aire sintético para la re-oxidación; y b) ensayos en reactor a escala laboratorio inyectando los reactivos oxidantes, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, en la segunda etapa y monitorizando el proceso mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar.

La caracterización de los materiales confirma que el método de síntesis es adecuado para obtener las perovskitas como fases puras y que la distribución de los metales en la estructura es homogénea. El efecto de la variación de la composición elemental del catión A de la estructura en reacciones redox ha sido estudiada con las perovskitas La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> en TGA. En estos ensayos se pudo comprobar que los mejores resultados se obtienen para composiciones en las que 0,4 < x < 0,6. Con esta base, se procedió a modificar la composición del catión B con los elementos Co, Fe, Mn y Al. Los experimentos realizados en termobalanza en atmósfera de Ar/aire con perovskitas de La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>MnO<sub>3</sub> revelan que dopar con Mn empeora la reducción, pero en cambio mejora notablemente la re-oxidación, en comparación con el Co.

Por otra parte, también se ha estudiado la influencia de la temperatura de reducción con valores entre 1300-1100°C, confirmando que cuanto menor sea la temperatura, menor serán tanto el grado de reducción como el de re-oxidación del material. En el sistema de reacción se han testado las perovskitas con Co empleando CO<sub>2</sub> como agente oxidante (Figura 1). En este sistema se ha detectado la reducción a través de la liberación de oxígeno y re-oxidación a través de la producción de CO.



**Figura 1.** Ciclo redox con la perovskita La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>CoO<sub>3</sub>: reducción con liberación de O<sub>2</sub> (m/z= 32) y oxidación con CO<sub>2</sub> dando lugar a la producción de CO (m/z=28).

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la “Fundación Ramón Areces” la financiación recibida en el proyecto SOLARKITE.

# F14 Catalizadores CuO/criptomelano como alternativa a CuO/ceria para la oxidación preferente de CO

**A. Davó Quiñonero, D. Lozano Castelló, A. Bueno López**

Grupo MCMA. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante.

[Arantxa.davo@ua.es](mailto:Arantxa.davo@ua.es)

## Introducción

La oxidación preferente de CO en corrientes ricas en H<sub>2</sub> (PrOx CO) es un proceso catalítico de gran interés para la purificación y utilización del H<sub>2</sub> producido por reformado en pilas de combustible. Así, los catalizadores CuO/ CeO<sub>2</sub> son una de las opciones más eficientes, permitiendo conseguir óptimos resultados. Sin embargo, en Europa existe un interés por buscar alternativas al uso generalizado de los óxidos de tierras raras por motivos estratégicos. Es por tanto necesario seguir buscando alternativas viables, que permitan igualar, o superar, las capacidades catalíticas de los óxidos de cerio. Entre tales alternativas destacan los óxidos de manganeso tipo criptomelano, que por sus propiedades redox favorecen la interacción con una fase activa altamente dispersa, de forma análoga a la ceria. Este trabajo contempla la preparación y caracterización de catalizadores de CuO soportados en ceria y en criptomelano para su utilización en la reacción de PrOx CO, con el fin de comprobar la aptitud de dicho óxido de manganeso en esta aplicación como sólida alternativa al CeO<sub>2</sub>.

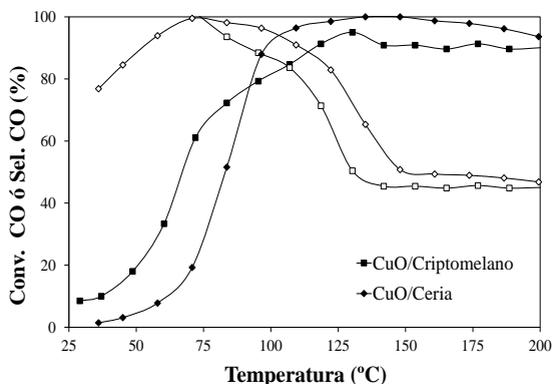
## Descripción experimental

Se prepararon catalizadores con un 5% en peso de Cu mediante impregnación en humedad incipiente y se caracterizaron por RTP-H<sub>2</sub>, XPS, DRX y adsorción de gases. Se realizaron ensayos catalíticos de PrOx CO seguidos mediante cromatografía.

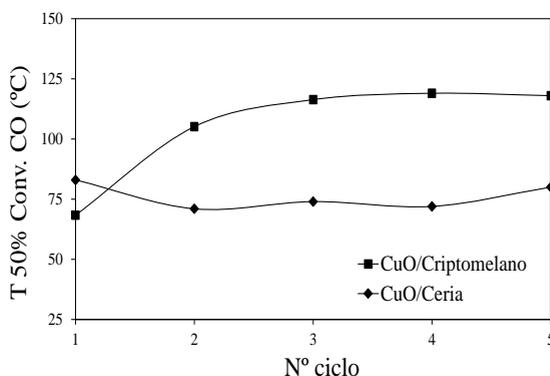
## Resultados más relevantes

Los ensayos catalíticos revelan que el catalizador CuO/Criptomelano tiene un excelente comportamiento en reacción PrOx CO, mejorando incluso al CuO/Ceria en términos de conversión y selectividad en el rango de temperaturas adecuado (Figura 1). Sin embargo, en ciclos consecutivos de reacción con oxidaciones intermedias, el catalizador CuO/Criptomelano sufre una cierta pérdida de actividad (Figura 2) que no afecta al catalizador CuO/Ceria.

A pesar de ello, los ensayos realizados muestran que, incluso tras haber sufrido dicha pérdida de actividad, el catalizador de CuO/Criptomelano presenta una capacidad catalítica apta para la reacción de PrOx CO.



**Figura 1.** Perfiles de conversión de CO (símbolos sólidos) y selectividad de CO (símbolos abiertos) en reacción PrOx CO.



**Figura 2.** Temperaturas a las que se alcanza el 50% de conversión de CO frente al nº de ciclo.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación económica a la Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2014/010), al Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2014-61992-EXP) al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (FPU/01178) y a la SECAT (Beca SECAT TFM 2015).

## Influencia catalítica en el proceso de pirólisis en biomasa lignocelulósica en termobalanza a presión

F15

**M. Puig-Gamero<sup>1</sup>, M. Fernández-López<sup>1</sup>, J.L Valverde<sup>1</sup>, L. Sánchez-Silva<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela, s/n; 13071 Ciudad Real, Spain.

[María.puig@alu.uclm.es](mailto:María.puig@alu.uclm.es)

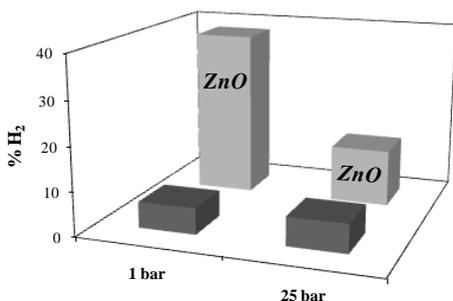
En la actualidad, el cambio climático es uno de los principales problemas medioambientales debido al calentamiento global y a la contaminación atmosférica que provoca el uso masivo de los combustibles fósiles, llegando a una situación que enfrenta la producción de energía y la preservación del medio ambiente. Por tanto, es necesaria la búsqueda de nuevas alternativas como son las energías renovables. En este sentido, la biomasa se considera como una de las principales opciones para la sustitución de los combustibles fósiles convencionales.

En los últimos años, la conversión de biomasa lignocelulósica, está tomando gran importancia debido a su gran potencial para la producción sostenible de combustibles, además, no compite con la alimentación. Dentro de las diferentes técnicas de conversión de biomasa, el proceso de pirólisis es una técnica atractiva debido a su flexibilidad con la materia prima y las condiciones de operación, lo que permite la fácil optimización hacia el producto deseado. Por otro lado, la calidad de los productos de pirólisis es superior a la de otras técnicas de conversión de biomasa.

En la industria química es de gran importancia el escalado. Por ello, es necesario el paso previo por planta piloto antes de acometer el desarrollo industrial. Por esta razón, el estudio del proceso de pirólisis de biomasa lignocelulósica se llevó a cabo en una termobalanza a presión escala planta piloto acoplada a un espectrómetro de masas (HP-TGA-MS), ya que nos permite obtener información sobre los fenómenos que experimenta la biomasa y los productos generados durante su conversión termoquímica.

Por otro lado, es importante el estudio de diferentes catalizadores como son los óxidos metálicos debido a que estos son capaces de mejorar el proceso de pirólisis debido al craqueo de las cadenas de hidrocarburos pesadas, lo que lleva a la producción de un combustible con mayor calidad o aumentando la producción de H<sub>2</sub>, promoviendo reacciones secundarias como el reformado del vapor de agua.

En este trabajo, se evaluó el efecto catalítico del ZnO en el proceso de pirólisis a diferentes presiones. En primer lugar, se realizó para el componente mayoritario de la biomasa lignocelulósica; la celulosa. En este estudio se observó como el uso del ZnO como catalizador aumentaba la producción de H<sub>2</sub>. En la **Figura 1** se muestra el aumento de la producción de H<sub>2</sub> en el gas efluente de la pirólisis de la celulosa para las presiones de 1 y 25 bar.



**Figura 1.** Proporción de H<sub>2</sub> en el gas efluente en la pirólisis catalítica y no catalítica de la celulosa.

Finalmente, se comparó el efecto catalítico del ZnO en la celulosa, con una biomasa lignocelulósica, corteza de pino.

### Agradecimientos

Se agradece a la Sociedad Española de Catálisis por la beca a la realización del trabajo fin de máster en catálisis 2015.

## Efecto de la adición de metales de transición al catalizador de óxidos mixtos de Mg-Al sobre la actividad catalítica en la condensación de etanol

**J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez**

*Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo.*

[quesadajorge@uniovi.es](mailto:quesadajorge@uniovi.es)

La valorización del bioetanol permite obtener diferentes productos de interés mediante el uso de fuentes de recursos renovables. Entre los productos que se pueden generar, destaca el 1-butanol, que podría ser utilizado no solo como combustible sino también como producto de partida para la producción de otros compuestos. El 1-butanol se puede producir a partir de etanol a través de la reacción de Guerbet, que consta de cuatro etapas de reacción catalizadas por centros activos de diferente naturaleza. Uno de los catalizadores que han mostrado mejores rendimientos hacia 1-butanol han sido los óxidos mixtos de MgAl, debido a su adecuada química superficial. Sin embargo, con el objetivo de optimizar este rendimiento, sigue siendo necesaria la mejora de las propiedades catalíticas del material.

Teniendo en cuenta que las dos últimas etapas de la reacción de Guerbet son hidrogenaciones, la falta de hidrógeno en el medio de reacción podría ser una de las causas por las que se obtiene un rendimiento hacia 1-butanol alejado del óptimo. Por tanto, se consideró interesante el empleo de catalizadores bifuncionales bajo atmósfera reductora con el objetivo de mejorar el rendimiento hacia 1-butanol. En este trabajo se han empleado óxidos mixtos de MgAl con metales de transición (Pd, Ru, Cu) en presencia de hidrógeno en la condensación de etanol en fase gaseosa a diferentes temperaturas. Se estudió la actividad catalítica siguiendo la evolución de la composición de la fase gaseosa (GC-FID), y también observando la evolución de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador mediante espectroscopía DRIFT. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para conversión y rendimiento hacia 1-butanol con los diferentes catalizadores estudiados. Todos los catalizadores bifuncionales mejoran las conversiones con respecto a los óxidos mixtos de partida bajo las mismas condiciones de operación, hecho que vendría justificado debido a su comportamiento en las etapas de hidrogenación.

**Tabla 1.** Conversión y rendimiento hacia 1-butanol con los diferentes catalizadores (0.025 mL min<sup>-1</sup> EtOH; 20 mL min<sup>-1</sup> He con 2% vol. H<sub>2</sub>; WHSV = 8 h<sup>-1</sup>).

Temperatura [K]	Conversión [%]				1-butanol [mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]			
	MgAl	Pd-MgAl	Ru-MgAl	Cu-MgAl	MgAl	Pd-MgAl	Ru-MgAl	Cu-MgAl
623	9.2	15.0	12.0	16.1	15.2	0.9	25.2	22.8
673	14.9	22.1	20.0	24.5	28.6	2.3	28.0	45.2
723	26.5	33.9	35.6	43.6	43.7	59.2	29.1	62.3

Las principales diferencias observables entre los distintos catalizadores tienen que ver con la distribución de productos. El Cu-MgAl presenta los mejores rendimientos hacia 1-butanol. Se considera que es el catalizador que presenta el mejor resultado en las hidrogenaciones ya que la selectividad hacia acetaldehído (intermedio producido en la primera etapa) a distintas temperaturas es similar que la que se obtiene con el resto de materiales. La baja selectividad a 1-butanol obtenida con el Ru-MgAl a 723 K en comparación con la mostrada por los otros catalizadores, junto con la alta selectividad hacia butanal (en equilibrio hidrogenación-deshidrogenación con 1-butanol) que se observó, sugiere que este material presenta unas propiedades superficiales ácido-básicas diferentes de las del resto de catalizadores. Con el Pd-MgAl se obtuvieron selectividades altas hacia acetato de etilo a 623 y 673 K que justificarían los bajos valores de rendimiento a 1-butanol con respecto a los otros materiales a dichas temperaturas. Sin embargo, a 723 K la selectividad observada hacia acetato de etilo fue parecida a la obtenida con el resto de catalizadores bifuncionales, y el rendimiento a 1-butanol similar al obtenido con el Cu-MgAl. Los resultados obtenidos a través de los experimentos de espectroscopía DRIFT concuerdan con los observados mediante el análisis de la fase gaseosa. A bajas temperaturas, se obtuvieron espectros en los que se pudo ver cómo existen interacciones fuertes (correspondientes a etóxidos) con la superficie del catalizador, justificando que las principales interacciones tienen lugar entre las especies químicas y los centros activos ácidos/básicos de la superficie del material. Los espectros del Pd-MgAl mostraron mayor intensidad para la banda correspondiente a las especies acetato que con el resto de materiales estudiados.

**Agradecimientos.** Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2014-52956-C3-1-R) y por el Gobierno del Principado de Asturias (FC-15-GRUPIN14-078). J. Quesada agradece al Gobierno del Principado de Asturias por la ayuda para el contrato predoctoral del Programa Severo Ochoa (BP14-105).

## Desarrollo de catalizadores basados en cobalto y aluminio para la oxidación parcial de metano

F17

**A. Moral<sup>1,2</sup>, F. Bimbela<sup>1,2</sup>, L.M. Gandía<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Departamento de Química Aplicada. Edificio de los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía s/n, 31006, Pamplona, España.*

<sup>2</sup> *Grupo de Reactores Químicos y Biorreactores, Institute for Advanced Materials (InaMat), Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía s/n, 31006 Pamplona, España*  
[ainara.moral@unavarra.es](mailto:ainara.moral@unavarra.es)

Durante las últimas décadas se han planteado alternativas para la explotación industrial de yacimientos de gas natural no convencionales como, por ejemplo, mediante las tecnologías “gas-to-liquids” (GTL) para la síntesis de compuestos químicos y combustibles. Dichas tecnologías están basadas en rutas para la obtención de gas de síntesis ( $H_2+CO$ ). Entre las distintas alternativas, la oxidación parcial de metano (OPM) resulta sumamente interesante debido a que es posible la obtención de un gas de síntesis con relación molar  $H_2/CO$  de 2, que es ideal para la producción de combustibles sintéticos a través de la síntesis de Fischer-Tropsch. Si la OPM se lleva a cabo en presencia de un catalizador adecuado, se pueden obtener buenos rendimientos a temperaturas relativamente bajas. Los catalizadores más activos para esta reacción son los basados en metales nobles, como el Rh. Sin embargo, los metales de transición (como Ni o Co) soportados sobre soportes refractarios constituyen una alternativa más económica. Este trabajo se enmarca en el contexto de un estudio mucho más amplio de distintos sistemas catalíticos basados en Co para la OPM, con vistas a desarrollar un catalizador alternativo a los metales nobles.

Se han preparado cinco catalizadores en el laboratorio, cuatro de ellos mediante impregnación a humedad incipiente de un soporte de  $Al_2O_3$  comercial (Spheralite 505, Protocatalyse). Previamente, el soporte fue calcinado a  $750\text{ }^\circ C$  durante 6 h. A continuación fue impregnado con un 10 % Co (m/m) y posteriormente calcinado a dos temperaturas, 500 y  $750\text{ }^\circ C$ , durante 6 h (10 % Co/ $Al_2O_3$ c500 y 10 % Co/ $Al_2O_3$ c750). A su vez, se prepararon dos nuevos catalizadores mediante re-impregnación de una fracción de los primeros, nuevamente con un 10 % Co (m/m). La subsiguiente re-calcinación de los mismos fue efectuada en las mismas condiciones que los catalizadores de partida, originando los catalizadores denominados 20 % Co/ $Al_2O_3$ c500 y 20 % Co/ $Al_2O_3$ c750. Por otro lado, se llevó a cabo la síntesis de un catalizador másico de Co y Al de tipo espinela por co-precipitación a pH constante según una técnica basada en estudios previos del grupo. Este catalizador también fue calcinado a  $750\text{ }^\circ C$  durante 6 h, EspCo/Alc750. Los catalizadores se caracterizaron mediante diversas técnicas, incluyendo ensayos de reducción programada en temperatura (TPR), adsorción de  $N_2$  a 77 K, quimisorción de CO y difracción de rayos X (DRX).

Las reacciones de OPM en aire se realizaron a presión atmosférica en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo. El catalizador fue diluido con  $\alpha-Al_2O_3$  formando un lecho de aproximadamente 12 mm de altura. Las reacciones se realizaron a una velocidad espacial de  $150\text{ NL CH}_4/(g_{cat}\cdot h)$ , relación molar  $O_2/CH_4$  en la alimentación de 0,5 y a una temperatura de  $800\text{ }^\circ C$ . Los catalizadores se prerredujeron *in situ* con una mezcla de  $H_2:N_2$  de 1:3 y un caudal total de  $120\text{ mL/min}$  durante 2 h a  $800\text{ }^\circ C$ . El análisis de la composición de la alimentación y de los productos se realizó mediante cromatografía de gases.

Los resultados de OPM obtenidos revelaron que, inicialmente, todos los catalizadores ensayados muestran una alta actividad. Sin embargo, los catalizadores preparados por impregnación adolecen de estabilidad y se desactivan en los instantes iniciales de reacción, de manera muy acusada en el caso de los catalizadores con un contenido de 10 % Co (m/m), y a los 30 min de reacción los impregnados con un 20 % Co (m/m). Sin embargo, la espinela de Co/Al muestra una alta actividad así como una buena estabilidad. Además presentó una relación de productos  $H_2/CO$  de 2,1 durante las primeras 3,5 h de reacción en las condiciones de operación seleccionadas. Estos resultados son prometedores y se continúa trabajando en el desarrollo de nuevas formulaciones de catalizadores basados en cobalto.

**Agradecimientos** Los autores desean expresar su gratitud al Ministerio de Economía y Competitividad y a los fondos FEDER (Proyectos ENE2012-37431-C03-03 y ENE2015-66975-C3) por la financiación del presente trabajo, y por la ayuda otorgada a Ainara Moral (Ayudas para contratos predoctorales para la formación de doctores 2013, ref. BES-2013-062799).

# F18 Producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> con metales nobles soportados en TiO<sub>2</sub>

**J. Hidalgo-Carrillo, F.J. Lopez-Tenllado, E. Sanchez-Lopez, A. Parejas, A. Marinas, J.F. Urbano y J.M. Marinas**

Departamento de Química Orgánica. Universidad de Córdoba. Campus de Rabanales. Edificio Marie Curie. 14014-Córdoba

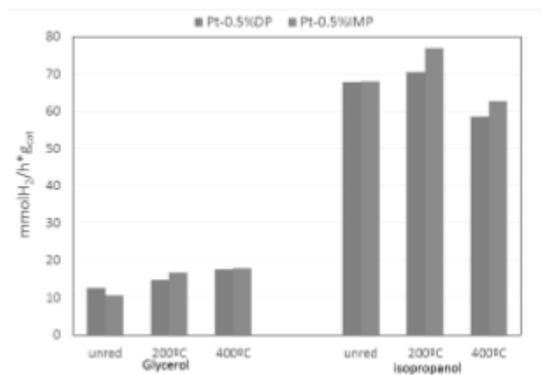
[Jesus.hidalgo@uco.es](mailto:Jesus.hidalgo@uco.es)

La preocupación social y política de un futuro más sostenible, junto con la creciente demanda de energía ha dado lugar a una importante necesidad de buscar tecnologías y materias primas más benignas para el medio ambiente que las existentes en la actualidad. El hidrógeno es una molécula de energía importante cuya combustión produce sólo agua, dando así un proceso de energía limpia y no contaminante. Sin embargo, el hidrógeno no está fácilmente disponible en cantidades suficientes y el coste de producción es todavía alto para el propósito de transporte siendo necesaria su producción. Las investigaciones de los últimos años se han enfocado en el uso de diferentes alcoholes para la producción de hidrógeno, en este trabajo, además de la comparación de dos alcoholes (isopropanol y glicerol), se ha realizado un estudio del metal noble soportado (Au, Pd y Pt) y el método de deposición (impregnación y deposición-precipitación) de este, la influencia de la temperatura de reacción (10°C, 20°C, 30°C y 40°C) y la temperatura de pre-reducción de los catalizadores (sin reducir, 200°C y 400°C). Para la caracterización de los catalizadores se utilizaron las técnicas de XRD, UV-vis, microfotografía TEM, ICP-MS, EDAX y adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. La tabla 1 resume la actividad en el foto-reformado para el isopropanol y el glicerol con diferentes catalizadores. En el caso del glicerol el orden de actividad para la producción de hidrógeno en los metales es Au > Pt > Pd. Sin embargo, utilizando 2-propanol como agente de sacrificio el orden es Pt > Pd >> Au. Lo más llamativo es la diferencia en las relaciones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, siendo muy superiores cuando se utiliza isopropanol, debido a que en el foto-reformado del isopropanol no llega a su destrucción total, dejando como subproducto la acetona. Algo inesperado y poco descrito en bibliografía.

**Tabla 1. Resumen de las propiedades de**

Catalizador	glicerol		2-propanol	
	Ve <sup>q</sup> <sub>a</sub>	H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>	Ve <sup>q</sup> <sub>a</sub>	H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>
Au-0.5DP	16.2	3.4	3.9	25
Pd-0.5DP	6.4	3.1	66.4	65
Pt-0.5DP	12.7	2.7	67.8	44
Pt-0.5IMP	10.6	5.0	68	50
Pt-0.5PD	9.2	5.5	31.8	57

a-mmolH<sub>2</sub>/h\*gc<sup>a</sup>t



**Figura 1. Efecto de temperatura de reducción.**

La figura 1 muestra la influencia de pre-reducción del catalizador. Los mejores resultados se observan con la reducción a 200°C, indistintamente del alcohol utilizado y la técnica de síntesis usada para el catalizador. Análisis por XPS y TEM demostró, que durante la reacción, el Pt<sup>4+</sup> se reduce a Pto, pero sin un cambio significativo en el tamaño de partícula metálica, mientras que, la reducción a 400°C, el tamaño de las partículas de platino sufrieron un aumento desde 1,5 nm a 3,5 nm. Este hecho, unido con el decaimiento de la producción de H<sub>2</sub> en el isopropanol con el catalizador reducido a 400°C, hace pensar que la desprotonación del propan-2-ol a acetona es una reacción sensible al tamaño de partícula metálica.

**Agradecimientos** Los autores agradecen la financiación de la Fundación Ramón Areces.

# Combustión catalítica de carbonilla empleando titanatos de estroncio preparados mediante infiltración en cristales coloidales de polimetilmetacrilato

F19

V. Alcalde Santiago, A. Davó Quiñonero, D. Lozano Castelló, A. Bueno López

Grupo MCMA. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante.

[agus@ua.es](mailto:agus@ua.es)

## Introducción

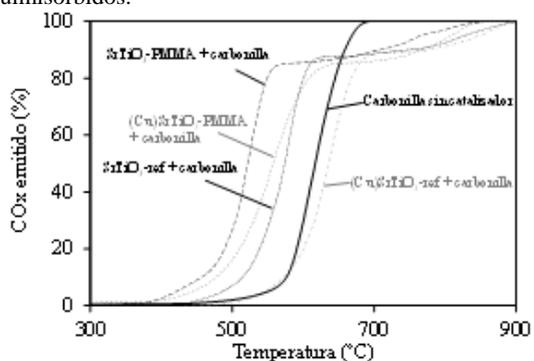
El control de la estructura porosa de un catalizador es un aspecto crítico que condiciona su actividad, y la utilización de sólidos plantilla resulta de gran utilidad para preparar catalizadores con una estructura porosa determinada. En el caso de los catalizadores utilizados para la combustión de carbonilla en el escape de motores diésel, un requisito fundamental es que dichos catalizadores tengan una elevada estabilidad térmica, por lo que suele ser necesario realizar tratamientos a elevada temperatura que, a menudo, afectan negativamente a la estructura porosa del catalizador. El objetivo de este trabajo es utilizar un sólido plantilla consistente en esferas de tamaño controlado de polimetilmetacrilato (cristal coloidal de PMMA) para preparar titanatos de estroncio y utilizar estos óxidos para catalizar la combustión de carbonilla en una corriente de gases que simula un escape diésel.

## Descripción experimental

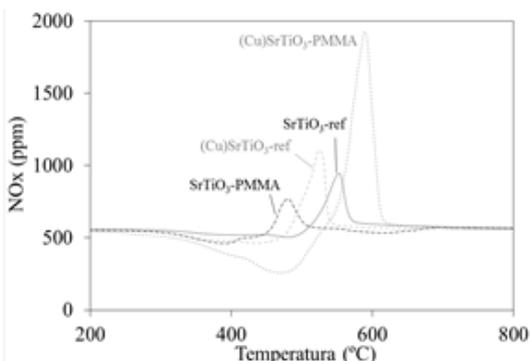
Se han preparado esferas de PMMA de 200 nm de diámetro y se han empaquetado mediante centrifugación para obtener el cristal coloidal utilizado como sólido plantilla. Se han infiltrado en este sólido plantilla de forma consecutiva dos disoluciones con Sr(II) y Ti(IV), respectivamente, y el titanato de estroncio se ha obtenido mediante combustión controlada del PMMA, alcanzando una temperatura máxima de 850°C (SrTiO<sub>3</sub>-PMMA). Se ha preparado un catalizador de referencia (SrTiO<sub>3</sub>-ref) realizando un tratamiento térmico similar a una mezcla de los precursores de Sr(II) y Ti(IV), y se ha estudiado el efecto de introducir Cu(II) dentro de la estructura de ambos titanatos de estroncio ((Cu)SrTiO<sub>3</sub>-PMMA y (Cu)SrTiO<sub>3</sub>-ref).

## Resultados y discusión

Tal y como se observa en la Figura 1, los catalizadores preparados utilizando el sólido plantilla son más eficientes para acelerar la combustión de carbonilla que los homólogos preparados mediante calcinación convencional. Se ha sugerido que las estructuras obtenidas con el sólido plantilla favorecen el contacto carbonilla-catalizador, aspecto que resulta de gran relevancia en esta aplicación. La presencia de cobre favorece la quimisorción de NOx en los catalizadores (Figura 2), lo que se atribuye a un aumento de la capacidad de oxidar NO a NO<sub>2</sub>, pero resulta perjudicial de cara a la combustión de carbonilla. Esto puede ser debido al efecto inhibitorio de los nitratos quimisorbidos.



**Figura 1.** Conversión de carbonilla en función de la temperatura en ensayos realizados con 500 ppm de NOx + 5% O<sub>2</sub> usando mezclas 4:1 catalizador:carbonilla preparadas en contacto débil.



**Figura 2.** Concentración de NOx en función de la temperatura en ensayos realizados con 500 ppm de NOx + 5% O<sub>2</sub> (sin carbonilla).

**Agradecimientos** Los autores agradecen la financiación económica a la Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2014/010), al Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2014-61992-EXP y CTQ2015-67597-C2-2-R) y al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (FPU/01178).

# F20 Reducción catalítica de bromatos empleando catalizadores de Pd

**J. L. Cerrillo, C. Wittee, E. Palomares, F. Rey,**

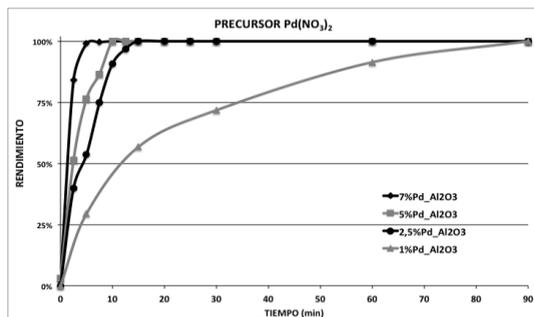
<sup>1</sup> *Instituto Mixto de Tecnología Química UPV-CSIC, Av/Los Naranjos s/n C.P.: 46022 Valencia (España).*

[ilcerol@itq.upv.es](mailto:ilcerol@itq.upv.es)

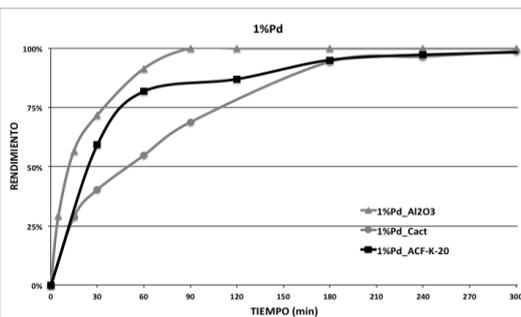
Uno de los procesos más empleados en la actualidad para el tratamiento de aguas es la ozonización, que es un proceso oxidativo que permite la desinfección del agua. Sin embargo, si el agua a tratar contiene bromuros (lo que es muy habitual) se generan bromatos, considerados por la OMS compuestos posiblemente cancerígenos para humanos. Diversos procesos han sido descritos para la eliminación de estos aniones, pero éstos, conllevan post-tratamientos de efluentes y elevados costes. En esta investigación se estudia como alternativa la reducción catalítica de bromatos a bromuros en agua mediante el uso de catalizadores basados en Pd.

Se prepararon catalizadores de Pd soportados en materiales de elevada área superficial como  $Al_2O_3$ , carbón activo y fibras de carbón activo mediante impregnación húmeda. La caracterización de estos materiales se realizó empleando DRX, SEM, EDX, XAFS y quimisorción de CO. La reacción se ha llevado a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado empleando 0,5g de catalizador y 600 ml de disolución acuosa de bromatos saturada de  $H_2$ .

Inicialmente, se prepararon cuatro catalizadores análogos en soporte y método de preparación pero empleando diferentes cantidades de un mismo precursor,  $Pd(NO_3)_2$ . El empleo de técnicas como DRX y XAS permitieron observar la evolución de las especies de Pd durante el proceso de activación del catalizador. Los resultados catalíticos (**Figura 1**), tal y como cabía esperar, demuestran una velocidad inicial de reacción mayor, cuanto mayor es el contenido en Pd del catalizador. Sin embargo, calculando los TOFs (moles de  $BrO_3^-$  convertidos por mol de Pd y por segundo) se puede observar como el catalizador con un 1% wt. Pd posee un TOF mucho mayor al de los otros tres catalizadores con mayor contenido en Pd. Este hecho, se puede justificar en base al tamaño de las nanopartículas de Pd (menor cuanto menor es la cantidad de Pd) y a la dispersión del metal (superior a menores cantidades de Pd).



**Figura 1:** Eliminación de bromatos empleando distintas cantidades de Pd soportado sobre alúmina.



**Figura 2:** Eliminación de bromatos empleando distintos soportes con 1% wt. de Pd.

A la vista de estos resultados, se realizaron nuevos ensayos empleando catalizadores con bajo contenido en Pd (1%wt.), soportado sobre distintos soportes inorgánicos de elevada área superficial (**Figura 2**).

El orden de actividad en esta reacción fue: alúmina > fibras carbón activo > carbón activo. Los dos soportes basados en carbón activo presentan unas velocidades iniciales de reacción similares, pero a partir de los 20 minutos, el catalizador de fibras de carbón parece ser mucho más activo. Esta diferencia se puede deber al área superficial, siendo el área de las fibras mucho mayor que el área de carbón activo. En cambio, la alúmina incluso no teniendo un área superficial tan grande como los carbones, posee propiedades físico-químicas que favorecen la buena dispersión del metal y además, la presencia de mesoporos minimiza los problemas de transferencia de materia, ofreciendo mejores resultados. Finalmente, las cargas superficiales negativas de los carbones activos son otro punto a tener en cuenta. Debido a éstas, los aniones bromatos son repelidos y su reactividad con los centros activos de Pd en la superficie de los carbones se encuentra impedida. Por todo ello, se considera la alúmina como el soporte más adecuado para llevar a cabo esta reacción.

## Perovskitas de Co dopadas con Sr como alternativa al Pt para la eliminación de NO<sub>x</sub> en motores diesel

F21

J. A. Onrubia-Calvo, B. Pereda-Ayo, U. De-La-Torre, Z. Boukha, J. R. González-Velasco

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

[jonander.onrubia@ehu.eus](mailto:jonander.onrubia@ehu.eus)

Recientemente, se han propuesto perovskitas basadas en La (LaCoO<sub>3</sub> o LaMnO<sub>3</sub>) como una alternativa económica a los metales nobles para la oxidación de NO, etapa crítica en la tecnología de almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub> desarrollada para el control de las emisiones en los motores diesel. En estudios previos se ha analizado el Sr como promotor textural y estructural de las perovskitas de Co, fijándose la sustitución de un 30% del La por Sr (La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>CoO<sub>3</sub>) como el dopaje más adecuado para el proceso NSR. El objetivo del presente estudio es analizar la posible sustitución del catalizador modelo desarrollado hasta la fecha (Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por la formulación de Co propuesta. Los óxidos tipo perovskita se prepararon por el método del ácido cítrico y el catalizador modelo se preparó por impregnación húmeda secuencial de Pt y BaO sobre alúmina (1,5% Pt-15% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Para el estudio de la actividad catalítica, se prepararon mezclas físicas de ambas formulaciones en distintas proporciones, junto con la relación óptima determinada dispuesta en serie.

Los catalizadores se caracterizaron mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, difracción de Rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR) y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS). En los ensayos de almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub> la composición del gas de entrada durante los 150 s de duración del ciclo oxidante fue de 500 ppm de NO, 6% de O<sub>2</sub> y Ar como gas portador; mientras que durante los 20 s del ciclo rico la alimentación fue de 500 ppm NO, 3% de H<sub>2</sub> y Ar. El caudal total empleado fue de 1750 ml min<sup>-1</sup> durante ambos periodos. Las concentraciones a la salida se determinaron en línea mediante un analizador FTIR MultiGas 2030 y un espectrómetro de masas. El dopaje con Sr promueve una distribución más homogénea de los componentes, reduce la cristalinidad (DRX) y aumenta la superficie específica de la perovskita (S<sub>BET</sub>=21 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). A su vez genera mayor número de vacantes de oxígeno y defectos estructurales derivados de la descompensación de carga generada por la sustitución de La<sup>+3</sup> por Sr<sup>+2</sup> (XPS), lo que se traduce en una mejora de la capacidad oxidante (X<sub>NO→NO<sub>2</sub></sub>=83% a 325 °C) y como consecuencia del almacenamiento de NO<sub>x</sub>.

La “Figura 1” muestra la evolución con la temperatura de la capacidad de almacenamiento y la producción de N<sub>2</sub> para el catalizador modelo (NSR) y la mezcla física o la disposición en serie de diferentes proporciones de perovskita (LSCO) con el catalizador modelo (NSR). Las elevadas capacidades oxidantes de NO de la perovskita conllevan un aumento de la concentración de NO<sub>2</sub> en el medio lo que a su vez mejora el almacenamiento hasta proporciones del 30% en LSCO. Sin embargo, sustituciones mayores muestran un almacenamiento inferior como consecuencia de un defecto de centros de almacenamiento (BaO). Adicionalmente, se observa una producción de nitrógeno (Y<sub>N<sub>2</sub></sub>) equiparable a la del catalizador modelo (Y<sub>N<sub>2</sub></sub>=65% a 400 °C), promoviendo de este modo la economía del proceso.

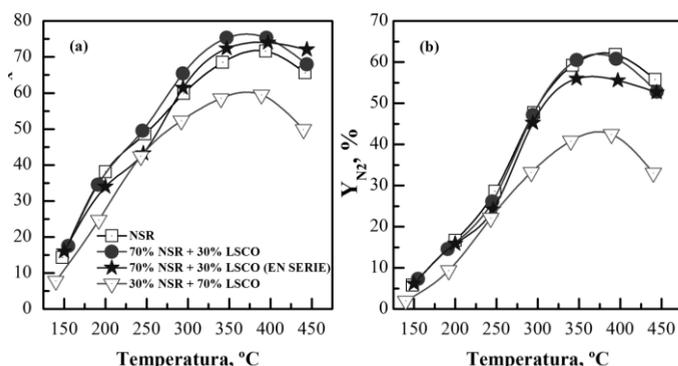


Figura 1. Evolución de la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> (a) y de la producción de N<sub>2</sub> (b), para el catalizador modelo (NSR), las mezclas físicas (30% NSR+70% LSCO) y (70% NSR+30% LSCO) y su disposición en serie (70% NSR+30% LSCO en serie) con la temperatura.

Sin embargo, la disposición en serie del lecho perovskítico seguido del catalizador modelo empeora el comportamiento mostrado por la mezcla física de ambos, lo que se asigna a la mayor separación entre los centros activos de cada una de las formulaciones.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero del Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2012-32899 y CTQ2015-67597-C2-1-R) y al Gobierno Vasco (IT657-13). Uno de los autores (J. A. Onrubia-Calvo) agradece al Gobierno Vasco la beca concedida (PRE\_2014\_1\_396).

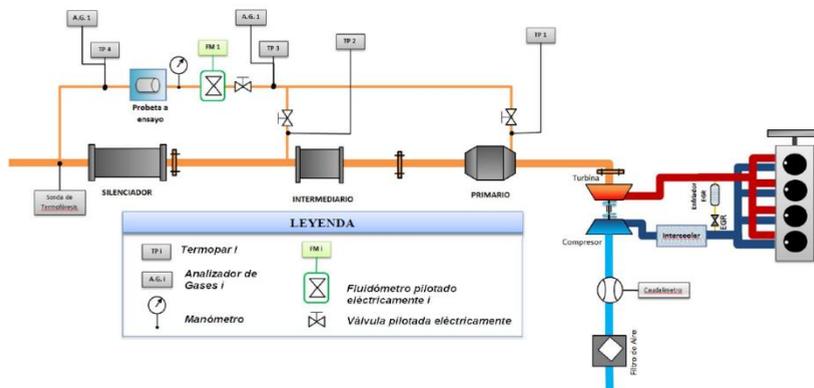
## F22 Tecnologías acopladas DeNO<sub>x</sub> para amortiguar las emisiones de los nuevos biocombustibles

M. Cortés-Reyes<sup>1</sup>, M.C. Herrera<sup>1</sup>, M.A. Larrubia<sup>1</sup>, M. González<sup>2</sup>, J.A. Auñón<sup>2</sup>, L.J. Alemany<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, E-29071

<sup>2</sup>Dpto. Máquinas y Motores Térmicos, Escuela de Ingenierías, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos E-29071  
[marinacr@uma.es](mailto:marinacr@uma.es); [luijo@uma.es](mailto:luijo@uma.es)

En la actualidad, el impacto en las emisiones de los nuevos biocombustibles empleados en los vehículos con motorización diésel se encuentra en debate. Existen estudios que indican que, en general, el uso de biocarburantes disminuye la cantidad de CO y partículas emitidas a la atmósfera, produciendo, un aumento de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). En este trabajo, se analiza el comportamiento de los combustibles y las emisiones en un banco motor cuando se alimenta una serie de mezclas petrodiesel-biodiesel de palma. Para ello, se ha empleado un sistema que se esquematiza en la **Figura 1** y se ha simulado el comportamiento de un motor trabajando en condiciones de conducción eficiente, con una potencia de hasta 6CV, lo que significa emplear marchas cortas y valores de hasta 2500 rpm, y se ha analizado la composición directa a la salida sin pasar por filtro ni catalizador.



**Figura 1.** Esquema del banco motor empleado en los ensayos.

Se ha comprobado que un aumento en el contenido de biodiesel reduce los niveles de NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, HC sin quemar y material particulado cuando se trabaja en estas condiciones. No obstante, para un mismo combustible, el aumento en la potencia de entrega del motor implica un incremento en la concentración de los contaminantes producidos, variando en función de la cantidad de biodiesel empleado. Se detecta una alta formación de NO<sub>x</sub> y valores de casi 1g·m<sup>-3</sup> de partículas (7 m<sup>-1</sup> de opacidad), acompañados de agua y CO<sub>2</sub>, lo que hace necesario el uso de tecnologías más eficientes capaces de amortiguar ese impacto en estas condiciones.

El uso de sistemas catalíticos empleados en dos tecnologías catalíticas, NSR (Almacenamiento y Reducción de NO<sub>x</sub>) y SCR (Reducción Catalítica Selectiva), estudiados en forma de polvo han mostrado excelentes valores de actividad y selectividad a nitrógeno. En concreto, la formulación Pt-Ba-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador modelo-NSR y Cu-SAPO-34 como material para SCR: el catalizador trimetalico, Pt-Ba-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, modifica al estándar Pt-Ba con la incorporación de potasio, facilitando la eliminación del *soot* y aumentando la selectividad a nitrógeno y el material zeolítico Cu-SAPO-34, con estructura tipo chabazita, presenta altos valores de conversión de NO y NH<sub>3</sub> y de selectividad a N<sub>2</sub>, incluso en presencia de agua y CO<sub>2</sub>. Un sistema híbrido combinado preparado en forma de monolito para su estudio en condiciones reales se ha mostrado altamente eficiente, siendo capaz de amortiguar el impacto de los nuevos biocarburantes en las emisiones de NO<sub>x</sub> y *soot*.

### Agradecimientos

MCR agradece al Ministerio Español de Educación, Cultura y Deporte la concesión de una Beca FPU (FPU12/03826). Los autores quieren agradecer al Proyecto CTQ2013-47853R el soporte financiero.

## Deshidratación oxidativa de glicerol empleando catalizadores basados en wolframio preparados por el método sol-gel no hidrolítico

**Lamia Nadji<sup>1,2,\*</sup>, Amada Masso<sup>2</sup>, Rachid issaadi<sup>1</sup>, Jose M. Lopez Nieto<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Département de Chimie Industrielle, Université Saad Dahleb, Blida (Argelia)

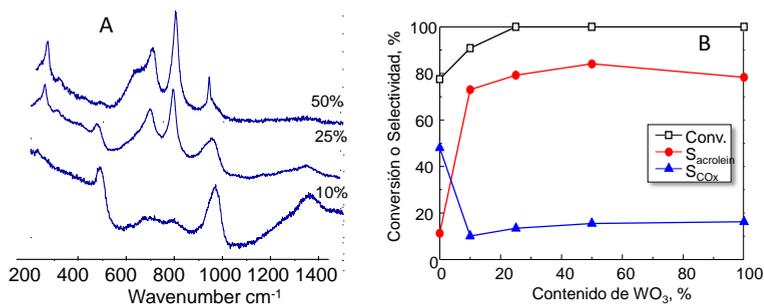
<sup>2</sup>Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Campus Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (España)

De los intermedios formados a partir de la síntesis de biodiesel uno de los más relevantes es el glicerol, dada su elevada producción y su química particular (lo que hace que sea una materia prima atractiva para la obtención de químicos de interés). En la última década ha aumentado el número de estudios aplicados a la reacción de deshidratación de glicerol para obtener acroleína, un intermedio de interés en la obtención de ácido acrílico. Una optimización de este proceso alternativo a partir de la biomasa, podría suponer una alternativa al proceso actual a partir de propileno.

Los catalizadores basados en óxidos de wolframio (en especial aquellos soportados) han presentado un comportamiento interesante para la transformación de glicerol en acroleína. Por ese motivo, el presente trabajo se centra en el desarrollo de catalizadores de wolframio soportados, preparados por un método sol-gel anhidro, que les pueda conferir un cierto grado de mesoporosidad.

Los catalizadores se han preparado, en atmósfera de argón, mediante el método sol-gel. El gel de síntesis se prepara en el interior de una caja seca utilizando tetracloruro de silicio y hexacloruro de wolframio (junto a diclorometano e diisopropiléter). La mezcla de síntesis se incorpora a un autoclave de acero el cual se deja en estufa a 110°C durante 1 día. Posteriormente el sólido se lava con diclorometano, se seca en vacío a temperatura ambiente, y finalmente se calcina en aire a 500°C durante 3 h. Los catalizadores se han caracterizado mediante diferentes técnicas físico-químicas: Adsorción de N<sub>2</sub>, DRX, Raman, TPD-NH<sub>3</sub>.

**Figura 1.** A) Espectros Raman de los catalizadores WO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>. B) Resultados catalíticos para la deshidratación oxidativa de glicerol sobre dichos catalizadores (temperatura de reacción 320°C; velocidad espacial: 0.2s<sup>-1</sup>)



De los resultados de caracterización se desprende que el empleo de éste método de síntesis favorece la obtención de materiales mesoporosos. El aumento del contenido de wolframio en el catalizador da lugar a una ligera disminución en el área superficial, así como a un aumento del diámetro de poro medio. Por otro lado, mediante espectroscopia Raman (**figura 1.A**), se ha confirmado la presencia de cristales de WO<sub>x</sub> (bronce no estequiométrico) y WO<sub>3</sub> (óxido estequiométrico), lo que les confiere un mayor grado de acidez superficial al aumentar el contenido de wolframio.

En la **figura 1.B** se muestran los resultados catalíticos para la deshidratación oxidativa de glicerol a acroleína (realizados en un reactor tubular de lecho fijo). Tanto la conversión de glicerol como la selectividad a acroleína aumentan con el contenido de wolframio, observándose un máximo de selectividad del 72% para el catalizador con un contenido de wolframio del 50%. De acuerdo con los resultados de TPD-NH<sub>3</sub>, este catalizador presentó la mayor concentración de centros ácidos en la superficie del catalizador. Por otro lado, y excepto en el caso del catalizador con un 10% de wolframio, las conversiones de glicerol en las condiciones usadas son del 100%, lo que indica la alta efectividad de estos materiales en las condiciones de reacción empleadas.

En la presente comunicación se mostrarán algunas correlaciones entre las propiedades catalíticas y las características físico-químicas de los catalizadores.

## Estudio catalítico de la deshidratación de sorbitol a isosorbida en presencia de resinas ácidas

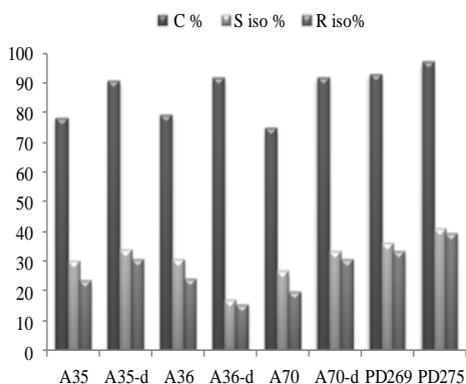
**M.J. Ginés Molina, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, J. Santamaría González, P. Maireles Torres**

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

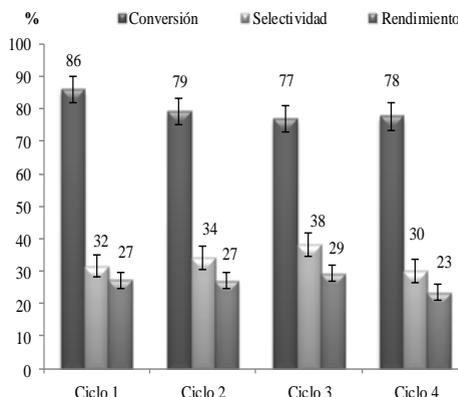
[mariaj.gimo@gmail.com](mailto:mariaj.gimo@gmail.com)

Actualmente, cobra un interés especial el aprovechamiento de la biomasa como materia prima renovable y sostenible en los procesos de producción energética, productos químicos de alto valor añadido y biocombustibles debido a los graves problemas medioambientales y la crisis energética en la que nos encontramos sumergidos. En este sentido, la transformación de la biomasa lignocelulósica ha impulsado el interés por una gran variedad de productos plataforma con multitud de aplicaciones, siendo destacable el sorbitol, obtenido mediante hidrogenación catalítica de glucosa. Su posterior doble deshidratación y ciclación en medio ácido permite sintetizar isosorbida, importante intermedio para la síntesis de polímeros biodegradables, aditivos de polímeros y en la industria farmacéutica.

La deshidratación catalítica del sorbitol se ha realizado en reactores tipo batch, en ausencia de disolvente, partiendo de sorbitol fundido, y evaluando el comportamiento catalítico de diversas resinas sulfónicas ácidas comerciales de tipo Purolite y Amberlita. Se han optimizado variables experimentales tales como la temperatura de reacción, carga de catalizador, tiempo de reacción, tamaño de partícula, el uso de atmósfera inerte y un sistema de vacío acoplado. Así mismo, se ha evaluado la reutilización del mejor catalizador. Los distintos productos de reacción se han identificado y cuantificado mediante HPLC. A pesar de la similitud del comportamiento catalítico de todas estas resinas, la purolita CT269DR ha demostrado poseer una mayor resistencia mecánica y sus adecuadas propiedades texturales y acidez han permitido alcanzar un rendimiento en isosorbida en torno al 40%, a 140°C, después de 90 minutos de reacción y con un porcentaje en peso de catalizador del 5% respecto al sorbitol (Figura 1). Si aumentamos el tiempo de reacción hasta 10 horas, se alcanzan conversiones cercanas al 100%, y un rendimiento en isosorbida del 72%, es decir, mayores tiempos favorecen la deshidratación final y ciclación de los productos de monodeshidratación 1,4 y 3,6- sorbitan. Sin embargo, existen sorbitanes tales como el 1,5- y 2,5-sorbitan que no evolucionan hacia isosorbida. Este catalizador es estable al menos durante 4 ciclos catalíticos de 90 minutos, y no se detecta la presencia de azufre en el medio de reacción, lo que descarta la lixiviación de los grupos sulfónicos. En dichas condiciones se logra mantener el rendimiento en isosorbida durante 4 ciclos de reacción (Figura 2).



**Figura 1-** Comportamiento catalítico de diferentes resinas (T= 140°C, 90 min., 5 wt% catalizador)



**Figura 2-** Reutilización de la purolita CT269DR a 140°C, 90 min., 5 wt% catalizador

**Agradecimientos** Los autores quieren agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2015-64226-C3-3-R), Junta de Andalucía (RNM-1565) y los fondos FEDER por la financiación recibida.

## Aplicación catalítica de zeolitas beta nanocrystalinas con alto contenido sílice en alquilación de benceno con propileno

F25

M.E.Martínez-Armero<sup>1</sup>, R.Martínez-Franco<sup>1</sup>, M.Moliner<sup>1</sup>, C.Martínez<sup>1</sup>, A.Corma<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. De los Naranjos s/n, 46022-Valencia, España.

[marmara2@itq.upv.es](mailto:marmara2@itq.upv.es)

El cumeno o isopropilbenceno es un producto con un elevado interés industrial ya que se utiliza como punto de partida para la obtención de sustancias como son el fenol o la acetona. Su importancia en la industria petroquímica se traslada al proceso utilizado para su obtención, la alquilación de benceno con propileno. Dicha reacción suele llevarse a cabo en fase líquida, usando zeolitas de poro grande (Beta) o de poro medio (MCM-22) como catalizadores heterogéneos. La selectividad a cumeno y el tiempo de vida del catalizador son aspectos claves del proceso, y se ha visto que disminuir el tamaño de cristal de la zeolita tiene un efecto positivo pues reduce la generación de productos poli-alquilados y la velocidad de desactivación del catalizador. En este trabajo presentamos el beneficio que supone la utilización de zeolitas Beta nanocrystalinas con respecto a una zeolita Beta comercial.

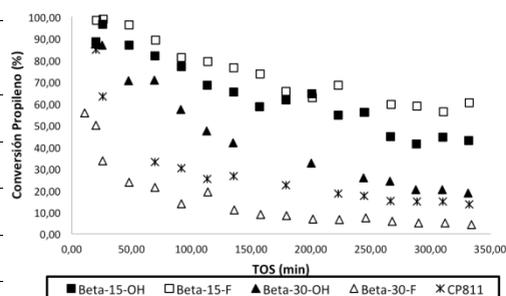
Las zeolitas Beta nanocrystalinas (~10-20nm) fueron sintetizadas en el Instituto de Tecnología Química, con un rendimiento a sólido por encima del 95%, utilizando un agente director de estructura orgánico derivado de alquilo dicatiónico bajo condiciones hidrotermales. Las nanobetas se obtuvieron con diferentes relaciones Si/Al (15-30) y en medio alcalino (OH) y fluoruro (F).

La caracterización de los catalizadores utilizados se compara en la tabla 1 con la de una zeolita Beta comercial (CP811, Zeolyst). Puede observarse que las zeolitas Beta nanocrystalinas tienen un área BET y un área externa superior a la del catalizador comercial, indicadores de un tamaño de cristal más pequeño, además de un volumen de microporo menor. Por otro lado, presentan una menor densidad de centros ácidos Brønsted, medida mediante espectroscopia de FTIR combinada con la adsorción/desorción de piridina a 150°C, en comparación con la Beta de referencia.

En la figura 1 se muestran los resultados de conversión de propileno obtenido para los distintos catalizadores estudiados. La reacción es llevada a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable a 3.5MPa, 125°C, WHSV=25h<sup>-1</sup> y relación molar benceno/propileno=3.5. Puede observarse que efectivamente el menor tamaño de cristal favorece la reacción de alquilación. Las nanobetas de relación Si/Al de 15 presentan la mayor conversión inicial, y una menor velocidad de desactivación del catalizador con el tiempo de reacción, a pesar de tener menor acidez que la muestra comercial.

**Tabla 1- Caracterización de los catalizadores utilizados**

Catalizador	Si/Al	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>microporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Acidez (μmol <sub>pyr</sub> /g)
Beta-15-OH	15.3	757.4	439.9	0.15	146
Beta-30-OH	30.6	738.2	428.7	0.14	110
Beta-15-F	16.0	719.8	396.2	0.15	163
Beta-30-F	29.8	568.5	241.1	0.16	71
CP811	13.0	203.1	203.1	0.18	220



**Figura 1- Conversión de propileno con el tiempo de reacción utilizando Beta nanocrystalina**

### Agradecimientos

Los autores agradecen a MINECO la financiación a través del programa “Severo Ochoa” (SEV 2012-0267), MAT2015-71261-R y CTQ2015-70126-R. M.E.M-A. agradece a MINECO por el contrato predoctoral para la formación de doctores (BES-2013-066800) y a la Unión Europea a través del proyecto ERC-AdG-2014-671093.

# F26 Hidrolisis de pulpa de remolacha en agua supercrítica como pretratamiento a la producción de etilenglicol sobre Ru/MCM-48

**A. Romero<sup>1</sup>, D. Cantero<sup>1</sup>, C. Martínez<sup>1</sup>, A. Nieto-Márquez<sup>2</sup>, E. Alonso<sup>1</sup>, M.J. Cocero<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Grupo de procesos a alta presión. – Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente – Universidad de Valladolid, Valladolid, España.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Mecánica, Química y Diseño Industrial –Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.

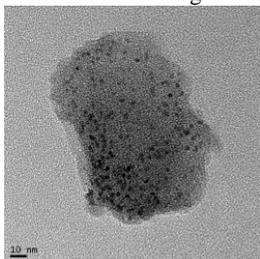
[albertoromeroiq@gmail.com](mailto:albertoromeroiq@gmail.com)

Actualmente, la hidrogenación catalítica de biomasa es una etapa que resulta de gran interés para el desarrollo de biorrefinerías, tanto para la producción de productos químicos de alto valor añadido como productos de alto tonelaje o combustibles. Este proceso consiste en dos etapas: a) hidrólisis de los polisacáridos constituyentes de la biomasa y b) hidrogenación de los azúcares. Las condiciones de temperatura y acidez, que se usan para obtener altos rendimientos durante la etapa de hidrólisis, son muy severas. Sin embargo, bajo dichas condiciones de reacción los productos de la hidrólisis se degradan con mayor rapidez que con la que se producen y por lo tanto la selectividad baja. El agua supercrítica ha demostrado ser un medio de reacción excelente para mejorar la selectividad durante la hidrólisis de celulosa mediante el control del tiempo de residencia. Por otro lado, los catalizadores de rutenio son una de las opciones más prometedoras en la hidrogenación de biomasa debido a su bajo coste y su elevada actividad y selectividad. El objetivo de este trabajo consiste en combinar las etapas de hidrólisis en agua supercrítica y posterior hidrogenación sobre Ru/MCM-48 (4% w-w<sup>-1</sup>) para la obtención de etilenglicol utilizando una biomasa real como la pulpa de remolacha como materia prima. Así mismo, se presenta la caracterización del material Ru/MCM-48. La hidrólisis de la pulpa de remolacha se lleva a cabo en un reactor ultrarrápido continuo con agua en condiciones supercríticas (400 °C, 25 MPa y 0.2 s). La hidrogenación catalítica del efluente pretratado con agua supercrítica se desarrolla en un reactor comercial (Berghof BR-25) de 25 mL, construido en acero inoxidable a 200 °C, 5 MPa de H<sub>2</sub> y tiempos de reacción comprendidos entre 3 y 45 min.

**Tabla 2.** Composición del producto obtenido de la hidrólisis de pulpa de remolacha en agua supercrítica

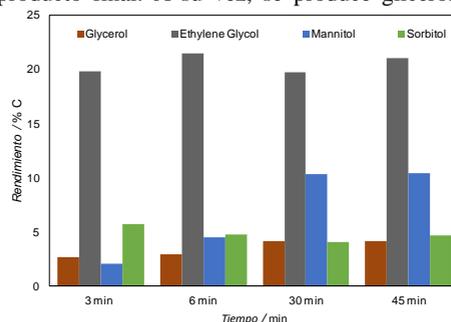
Celobiosa (mg·l <sup>-1</sup> C)	Glucosa (mg·l <sup>-1</sup> C)	Fructosa (mg·l <sup>-1</sup> C)	Gliceraldehído (mg·l <sup>-1</sup> C)	Glicolaldehído (mg·l <sup>-1</sup> C)	Oligosacáridos (mg·l <sup>-1</sup> C)	TOC (mg·l <sup>-1</sup> C)
346	569	385	232	1030	777	4854

El catalizador Ru/MCM-48 presentó una superficie específica de 1453 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y un volumen de poro de 0,47 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Las imágenes de TEM (Figura 1) demostraron la presencia de partículas de 2 nm bien distribuidas en los mesoporos de la MCM-48. Mediante la hidrólisis de la pulpa de remolacha en agua supercrítica, se obtiene un producto rico en glicolaldehído. Además, otros azúcares y oligosacáridos de celulosa fueron detectados en dicha corriente (Tabla 1). En la Figura 2, se muestran los resultados de la hidrogenación de los hidrolizados de la pulpa de remolacha sobre Ru/MCM-48. El etilenglicol es el producto mayoritario de la hidrogenación con un rendimiento del 21,5 % C respecto del TOC inicial. El catalizador Ru/MCM-48 hidrogena eficientemente el glicolaldehído presente en el efluente de hidrolizados en etilenglicol con una selectividad del 100 %. Como resultado de la hidrogenación de celobiosa, glucosa y fructosa se obtienen sorbitol y manitol en el producto final. A su vez, se produce glicerol procedente de la hidrogenación del gliceraldehído.



**Figura 1.** TEM Ru/MCM-48

**Figura 2.** Hidrogenación de hidrolizados sobre Ru/MCM-48 a 200 °C y 5 MPa



## Agradecimientos

A. Romero agradece la financiación recibida por parte de la JCyL a través del contrato (E-47-2015-006277).

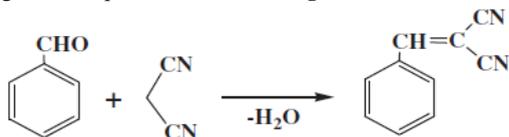
## Evaluación de la actividad catalítica de materiales MOF en la reacción condensación de Knoevenagel

F27

**P. Leo, G. Calleja, F. Martínez, G. Orcajo, D. Briones**

*Departamento de Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Química y Energética y Tecnología Mecánica y Química Analítica. Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, 28933(Móstoles) Madrid, España*  
[pedro.leo@urjc.es](mailto:pedro.leo@urjc.es)

Las reacciones de acoplamiento C-C de Knoevenagel entre un grupo carbonilo y un grupo metileno activado se utilizan como ruta clásica para la síntesis de productos farmacéuticos y de química fina, así como compuestos heterocíclicos de gran importancia biológica. Las reacciones de Knoevenagel pueden ser catalizadas por bases, ácidos o ambos centros activos. En los últimos años los materiales MOF (del inglés “Metal-organic framework”) han suscitado un gran interés para aplicaciones catalíticas debido a sus características físico-químicas como son la elevada cristalinidad y porosidad, y la actividad catalítica potencial de sus clústeres metálicos y ligandos orgánicos funcionalizados como centros ácidos, básicos y redox. En el presente trabajo se ha realizado una selección de MOFs con centros metálicos insaturados expuestos: HKUST-1, Ni-MOF-74, UiO-66 y URJC-1 para evaluarlos como catalizadores heterogéneos en la reacción de condensación de Knoevenagel de benzaldehído y malononitrilo, según el siguiente esquema de reacción **Figura 1**.



**Figura 1.** Condensación de Knoevenagel de benzaldehído con malononitrilo

Los materiales se sintetizaron y caracterizaron por medio de diferentes técnicas físico-químicas, como DRX, FTIR, TGA y adsorción de nitrógeno a 77K. La selección de los materiales MOF se basó, primero, en la comparación de diferentes centros metálicos ácidos con la misma funcionalidad orgánica básica, como son los carboxilatos (HKUST-1, Ni-MOF-74, UiO-66) y segundo, en la comparación de diferentes ligandos orgánicos básicos con el mismo metal (HKUST-1, URJC-1). En la **Tabla 1** se muestra el metal y el ligando orgánico empleados en la síntesis de los materiales, la temperatura máxima de estabilidad, las superficies específicas y la actividad catalítica en términos de conversión de benzaldehído de los materiales seleccionados.

**Tabla 1.** Propiedades de los materiales MOF estudiados y su actividad catalítica.

Catalizador	Metal	Ligando orgánico	Tmax <sup>a</sup> (°C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Conversión benzaldehído, X <sub>BA</sub> (%)
UiO-66	Zr	Ácido tereftálico	550	1258	87
Ni-MOF-74	Ni	Acido 2,5-dihidroxitereftálico	400	1121	83
HKUST-1	Cu	Ácido trimesico	350	1455	34
URJC-1	Cu	Imizadol-4,5-tetrazol	350	408	75

<sup>a</sup>Temperatura de descomposición del ligando orgánico que determina la estabilidad térmica de los materiales.

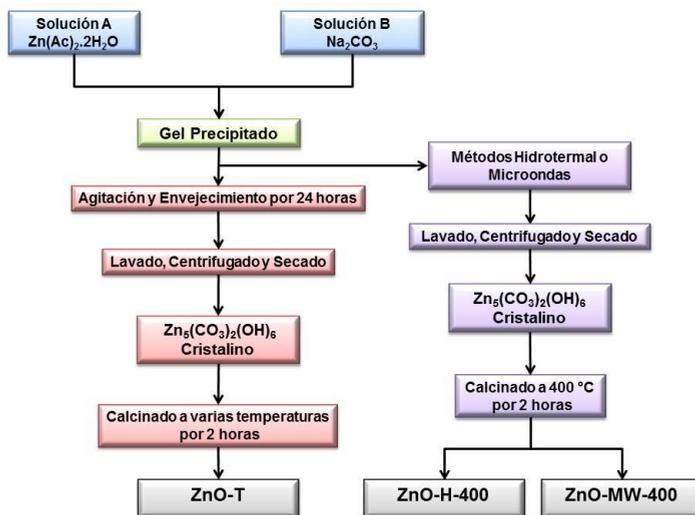
Los materiales MOF cuya actividad proviene de los átomos de oxígeno del ligando carboxílico (HKUST-1, MOF-74 y UiO-66), han mostrado un comportamiento catalítico diferente entre ellos. El Ni-MOF-74 y el UiO-66 mostraron una notable actividad (85 % de conversión) frente al HKUST-1, que refleja un valor de conversión bajo del 34%. Esto sugiere que los centros ácidos de Cu afectan más a la basicidad de los oxígenos del ligando que los de Ni y Zr en esta reacción química. Sin embargo, la conversión de benzaldehído obtenida para el material URJC-1 resultó muy superior a la mostrada por el HKUST-1 siendo del 75%, a pesar de su menor superficie específica y de que ambos materiales están compuestos por cobre. Esto demuestra que los grupos tetrazoles del ligando orgánico del URJC-1 son centros básicos más eficientes que los átomos del oxígeno de los grupos carboxilato del HKUST-1. Estos resultados evidencian una importante influencia de las diferentes funcionalidades ácido-base de los materiales MOF sobre la actividad catalítica en la reacción de condensación de Knoevenagel.

# F28 Óxidos de zinc preparados por tres procedimientos diferentes: actividad fotocatalítica comparada bajo iluminación UV

C. Jaramillo-Páez<sup>1</sup>, J.A. Navío<sup>1</sup>, M.C. Hidalgo<sup>1</sup>, M. Macias<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España  
[cesjarpae1@alum.us.es](mailto:cesjarpae1@alum.us.es)

La fotocatalisis heterogénea es un Proceso Avanzado de Oxidación (PAO), que ha sido objeto de numerosos estudios y aplicaciones, en particular usando el óxido comercial TiO<sub>2</sub>(P25). De otra parte, el ZnO es un fotocatalizador que ha sido también muy utilizado en estudios de descomposición fotocatalítica de colorantes en aguas así como de otros contaminantes de naturaleza variada, siendo en muchos casos, una buena alternativa al empleo del TiO<sub>2</sub>. Con el objetivo de mejorar su actividad fotocatalítica en el UV para aplicaciones medioambientales, se han desarrollado diversos métodos de síntesis, la mayoría de los cuales requieren de condiciones severas como temperaturas elevadas, técnicas sofisticadas, alta pureza de gases y alto coste de reactivos, por lo que encontrar métodos de bajo coste resulta ser importante. En el presente estudio, hemos sintetizado ZnO por tres procedimientos diferentes: método de precipitación convencional, método hidrotermal y métodos asistido por microondas. El Esquema 1 ilustra el procedimiento de síntesis de los mismos.



**Esquema 1.** Óxidos de zinc, ZnO, obtenidos por tres procedimientos diferentes: método sencillo de precipitación (ZnO-T), método hidrotermal (ZnO-H) y método de activación por microondas (ZnO-MW)

En los tres procedimientos, se obtiene el mismo material, la hidrocincita, que evoluciona hasta ZnO cristalino tras tratamientos térmicos de calcinación. La actividad fotocatalítica de los ZnO obtenidos, se evaluaron, en las mismas condiciones de iluminación UV, en la degradación foto-asistida de Naranja de metilo y de Fenol, en disoluciones de cada uno de ellos o en mezclas de ambos. La actividad fotocatalítica del material ZnO-T, mejora significativamente con el tratamiento térmico de calcinación. Elegida una temperatura de calcinación (400°C) no se observan variación significativa en las actividades fotocatalíticas del ZnO obtenido por los tres procedimientos empleados por lo que la preparación por un método no-hidrotermal o asistido por micro-ondas resultaría más simple.

### Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida en el proyecto del Ministerio de Economía y Competitividad de España (Ref. CTQ2015-63664-C2-2-P). C. Jaramillo-Páez agradece a la Universidad de Tolima (Colombia) el aporte económico prestado en su Comisión de estudios de Doctorado en la Universidad de Sevilla (España).

## Hidrogenación de dióxido de carbono mediante activación por resonancia de plasmones

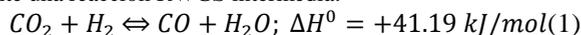
F29

**S. Muñoz<sup>1</sup>, A. Navarrete<sup>1</sup>, L.M. Sanz-Moral<sup>1</sup>, A. Martín<sup>1</sup>, M.J. Cocero<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Universidad de Valladolid. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Grupo de Procesos a Alta Presión. Calle Doctor Mergelina S/N, 47011 Valladolid, España.  
[sergiomp@iq.uva.es](mailto:sergiomp@iq.uva.es)

Uno de los principales problemas del uso de energías renovables es su intermitencia, lo que obliga a la búsqueda de eficientes métodos de almacenamiento de esa energía para que esté disponible en cualquier momento. El uso de la energía solar para la síntesis de algunos productos como el metanol proporciona una oportunidad económica y una alternativa para transformar el CO<sub>2</sub> en combustibles limpios. La producción actual de metanol podría almacenar más de 60 toneladas de CO<sub>2</sub> al año.

La hidrogenación del CO<sub>2</sub> directamente a metanol presenta conversiones bajas, pero el proceso industrial CAMERE mejora la conversión mediante una reacción RWGS intermedia:



La RWGS es una reacción exotérmica, y llevarla a cabo con energías renovables y eficiencia aceptable es todavía un desafío. En este trabajo, la activación catalítica plasmónica es propuesta como un nuevo método para llevar a cabo la hidrogenación del CO<sub>2</sub>. La luz visible será usada para activar mediante resonancia de plasmones un catalizador de Cu/ZnO, que ya ha mostrado buenos resultados en la hidrogenación convencional de CO<sub>2</sub>. El catalizador será impregnado en microreactores de vidrio para una eficiente transferencia de la energía, y aerogeles de sílice transparentes serán usados como soporte del catalizador debido a que combinan altas áreas superficiales con una buena transmisión de la luz.

La síntesis del catalizador fue desarrollada produciendo primero nanorods de óxido de zinc, sobre los que se depositaron posteriormente las partículas de cobre metálicas. Estudios previos han demostrado que este tipo de nanocomposites tienen una absorción de la luz variable, ya que el tamaño de las nanopartículas de cobre influye en la zona del visible en la que absorben la luz. Por ello, cambiando el tamaño de partícula se puede diseñar un catalizador que aumente la luz absorbida gracias al efecto de la resonancia de plasmones.

Los nanocomposites fueron soportados después en aerogeles de sílice mediante síntesis directa, y secados con CO<sub>2</sub> supercrítico para crear la estructura mesoporosa. Un método simple ha sido desarrollado en esta investigación para facilitar la impregnación de los aerogeles en microreactores de 0,5 mm de diámetro interno. Con este método el aerogel que contiene al catalizador metálico es impregnado en las paredes del microreactor cuando es todavía líquido (hidrogel), y su envejecimiento y secado supercrítico son llevados a cabo directamente dentro de los microcanales. Se ha realizado una caracterización completa de los catalizadores sintetizados mediante técnicas como TEM, XRD, ICP y BET.

Para llevar a cabo la hidrogenación del CO<sub>2</sub> se ha diseñado y construido una planta experimental en la que los dos gases se mezclan en una proporción 3:1 (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>) y son calentados en un horno junto con el microreactor de vidrio. La luz visual es aportada por 36 LEDs que proporcionan una potencia nominal de 9780 W/m<sup>2</sup>. El sistema experimental permite un control preciso del caudal de entrada de los gases, de la presión y de la temperatura, para poder así estudiar su influencia en el proceso. Los gases de salida son analizados directamente en línea mediante cromatografía de gases.

Las primeras experiencias trabajando a bajas temperaturas (50 – 70 °C) y a 20 bar mostraron buenos resultados, lográndose obtener velocidades de reacción de CO<sub>2</sub> similares a otros trabajos que operan a mayores temperaturas, siendo la velocidad media de reacción de 381 mmol / (gcat·min). El trabajo ha sido completado estudiando la influencia de las variables de reacción como la presión, la temperatura, la carga de catalizador y el flujo de entrada de los gases, con el fin de optimizar el proceso y maximizar la conversión de CO<sub>2</sub>.

# F30 Oxygen dissociation on copper clusters: the role of cluster size and shape, and the influence of water

**E. Fernández<sup>1</sup>, M. Boronat<sup>1</sup>, A. Corma<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC*

*Universidad Politécnica de Valencia – Consejo Superior de Investigaciones Científicas*

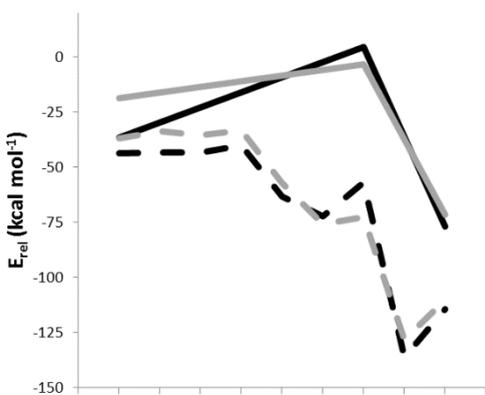
*Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.*

[esfervi1@doctor.upv.es](mailto:esfervi1@doctor.upv.es)

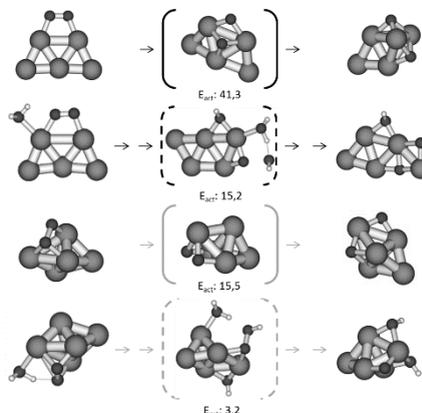
Transition metal nanoparticles with diameter between 1 and 5 nm have improved catalytic properties with respect to bulk metals and, beyond the subnanometric scale, metallic clusters have also been found to show interesting catalytic activity in some important reactions. Therefore, given the potential discovery of new catalysts based on them, the research on metallic clusters and nanoparticles has become a very interesting subject. Among all metallic elements, copper has received special attention due to its cheap nature and the fact that copper nanoparticles do indeed catalyze some relevant industrial reactions, such as alcohol synthesis or CO electroreduction to liquid fuels. In order to gain some insight into their catalytic properties, copper clusters of different size have been computationally investigated at the B3PW91/Def2-TZVP level.

Firstly, we considered the adsorption and dissociation of one oxygen molecule on copper clusters of increasing size. It was found that it is not cluster atomicity but cluster morphology what determines their catalytic activity: adsorptions in a h-111 or h-100 mode activate more the O-O bond and lead to lower barriers for its dissociation. These type of adsorptions are only allowed (and preferred) in 3D clusters, hence explaining their increased reactivity with respect to planar clusters, which stabilize bridge conformations.

With this conclusion in mind, the two distinctive cases, a planar and a 3D Cu<sub>5</sub> cluster, were selected in order to check whether water could significantly change this reactivity. Thus, the adsorption of a water molecule on the previous systems was studied, along with the dissociation of the O-O bond in the resulting systems. It was found that water deprotonation by the adsorbed molecular oxygen was an extremely easy step in all cases, which leads to the production of hydroperoxide almost immediately. Furthermore, the dissociation of the O-O bond of this hydroperoxide involves small barriers that are in all cases significantly smaller than the corresponding ones in absence of water (see Figures 1 and 2). As a consequence, the previously possible O<sub>2</sub> dissociation over 3D clusters becomes immediate, and the previously difficult O<sub>2</sub> dissociation over planar clusters becomes possible.



**Figure 1**-O<sub>2</sub>dissociation energetic profiles on Cu<sub>5</sub> planar (black) and 3D (grey). Dashed lines correspond to the mechanisms where water is present.



**Figure 2**-TS structures of the O-O bond dissociations along with the initial and final structures of each path. Activation energies in kcal/mol.

**Acknowledgement.** We thank spanish MINECO for financial support (programa Severo Ochoa SEV-2012-267 and Consolider Ingenio Multicat CSD-2009-00050). Red Española de Supercomputación (RES) and Centre de Càlcul de la Universitat de València are gratefully acknowledged for computational facilities and technical assistance. E. F. V. thanks spanish MINECO for her fellowship SVP-2013-068146.

## Evaluación de diferentes sistemas fotocatalíticos basados en $\text{TiO}_2$ /o hierro metálico para la eliminación de arsénico en sistemas acuosos

F31

J.M. Raez, Y. Segura, A. Arencibia, J.M. Arsuaga, M.J. López-Muñoz.

Grupo de Ingeniería Química y Ambiental

Universidad Rey Juan Carlos, C/Tulipán s/n, Móstoles, Madrid, España.

[juliamaria.raez@urjc.es](mailto:juliamaria.raez@urjc.es)

La contaminación de los recursos hídricos se ha convertido en una preocupación global debido al aumento de la demanda de agua. La legislación española ha catalogado al arsénico como sustancia preferente (Real Decreto 60/2011 y 817/2015) debido a su elevada toxicidad. El arsénico en el agua se encuentra principalmente en forma inorgánica arsenito, As(III), o arseniato, As(V). El As(III) es más tóxico y presenta mayor dificultad de eliminación en comparación con el As(V), por lo que en los tratamientos convencionales para la eliminación de este compuesto es necesario una etapa de oxidación previa. En trabajos anteriores de nuestro grupo hemos investigado la oxidación fotocatalítica del As(III) utilizando como catalizador dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Además, se ha comprobado que la adición de hierro metálico al medio permite conseguir la adsorción del As(V) generado in situ eliminándolo así del sistema acuoso. El objetivo del presente trabajo es la comparación de los sistemas fotocatalíticos con  $\text{TiO}_2$ , hierro metálico (de tamaño micro- y nanométrico) y la combinación de ambos sistemas a diferentes valores de pH (9 y 3) para la eliminación de arsénico en aguas.

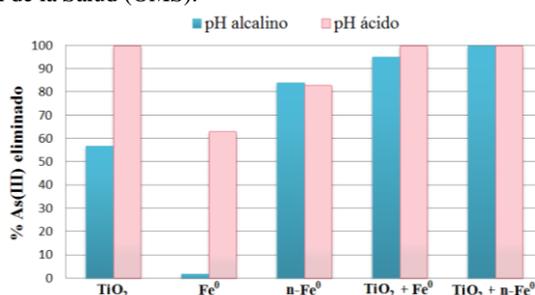
Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor discontinuo irradiado por una lámpara de descarga de mercurio de presión media (Heraeus TQ 150). Se prepararon disoluciones de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de As(III) utilizando  $\text{NaAsO}_2$  (Aldrich), a las que se adicionaron  $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  P25 (Evonik) y/o  $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de hierro metálico en polvo comercial (micrométrico) o sintetizado a partir de la reducción de iones férricos con borohidruro (nanométrico). La concentración de arsénico se determinó mediante espectrofotometría UV-vis (JASCO V-360) y mediante fluorescencia atómica con generación de hidruros HG-AFS (PSA 10.055 Millenium Excalibur) cuando la concentración era menor de  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

En primer lugar, se estudió la eficacia de eliminación de As(III) a pH 9 (natural) mediante los sistemas individuales con  $\text{TiO}_2$ , hierro metálico comercial ( $\text{Fe}^0$ ) y sintetizado ( $n\text{-Fe}^0$ ). Tras 15 minutos de irradiación (Figura 1) se eliminó un 57, 2 y 84% de As(III) con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}^0$  y  $n\text{-Fe}^0$ , respectivamente. La eliminación fue completada en 30 minutos con el  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, no se completó con  $\text{Fe}^0$  y  $n\text{-Fe}^0$  tras 180 minutos. La aparición de As(V) confirmó la oxidación del As(III) en todos los casos. La eliminación de arsénico total del sistema acuoso fue mayor cuando se emplearon las nanopartículas  $n\text{-Fe}^0$  (~50%) que con  $\text{TiO}_2$  (~10%). A pH ácido (3), tras 15 minutos de irradiación, se consiguió una eliminación del 63% con  $\text{Fe}^0$  y del 100% con  $\text{TiO}_2$  y, resultados notablemente mejores con respecto a condiciones básicas. La eliminación de As total fue mayor en medio ácido con los tres materiales, destacando que cuando se utilizó  $\text{Fe}^0$  se alcanzó una concentración final de arsénico en la disolución inferior a  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , valor límite para As en aguas de consumo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

En las reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo con los sistemas combinados de  $\text{TiO}_2 + \text{Fe}^0$  y  $\text{TiO}_2 + n\text{-Fe}^0$  se observó un aumento en la eficacia de eliminación de As(III), especialmente notable en medio alcalino, con respecto a los sistemas individuales. En todos los casos se consiguió la eliminación completa de As(III) disuelto en torno a los 15 minutos de irradiación, demostrando un efecto sinérgico entre el  $\text{TiO}_2$  y el hierro metálico.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos de investigación CTM2012-34988 y CTM2015-69246-R del Ministerio de Economía y Competitividad y S2013/MAE-2716-REMTAVARES-CM de la Comunidad de Madrid.



**Figura 1.** Porcentaje de As(III) eliminado de la disolución tras 15 min de irradiación con los sistemas individuales y combinados basados en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}^0$  y  $n\text{-Fe}^0$ .

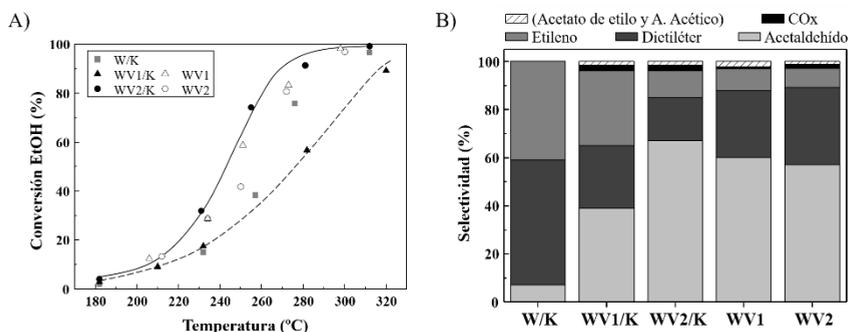
## Transformación aeróbica de etanol con bronce de wolframio soportados en KIT-6

**L. Ruiz Rodríguez, N. La Salvia, D. Delgado, J.M. López Nieto**

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia, 46022 Valencia

[jmlopez@itq.upv.es](mailto:jmlopez@itq.upv.es)

En los últimos años se ha intensificado los estudios sobre la transformación de bioalcoholes tanto como materia prima para la energía como para la industria Química. En ese sentido, los bronce hexagonales de wolframio ( $WO_x$  y  $W-V-O$ ) parecen tener propiedades catalíticas interesantes en la transformación, en un solo paso, de glicerol a ácido acrílico con rendimientos del cerca del 60%. En este trabajo se estudian las características físico-químicas y el comportamiento catalítico en la transformación aeróbica de etanol de dichos bronce soportados en un material mesoporoso del tipo KIT-6, con el fin de conocer sus propiedades ácidas y/o redox. Los catalizadores se han preparado a reflujo durante 48 h a 150 °C, a partir de geles acuosos, empleando una relación atómica V/W de 0; 0,18 y 0,35, y posterior incorporación del soporte, KIT-6. Finalmente, los materiales se trataron térmicamente a 400 °C (2h) con  $N_2$ . Los catalizadores se denominan **W/K** ( $V/W=0$ ), **WV1/K** ( $V/W=0,18$ ) y **WV2/K** ( $V/W=0,35$ ). Estos materiales se han comparado con los correspondientes bronce sin soportar: **WV1** y **WV2**. Los catalizadores se caracterizaron por diferentes técnicas (Difracción de Rayos X, adsorción de  $N_2$ , TPD- $NH_3$ , espectroscopía Raman y FTIR). Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, a presión atmosférica, en un intervalo de temperaturas de 180-350 °C, empleando 200 mg de catalizador (diluido con SiC) y una alimentación (100 mL/min) con relación molar  $EtOH/O_2/N_2=6/13/81$ . Los difractogramas de rayos X de los materiales **W/K**, **WV1/K** y **WV2/K** mostraron la presencia de una única fase cristalina de bronce hexagonal (HTB, *hexagonal tungsten bronze*), observándose tan sólo cambios en la intensidad de algunos picos de difracción (relacionados con diferencias en las morfologías del bronce soportado). El catalizador **W/K** presentó señales de difracción más definidas, indicando mayor grado de cristalinidad. Por otra parte, entre los catalizadores con vanadio se observó que la cristalinidad aumenta con el contenido de vanadio. Los espectros Raman y FTIR de los materiales soportados mostraron bandas asociadas a enlaces tipo  $W=O$ ,  $W-O-V$  y  $W-O-W$ , confirmando la formación del bronce hexagonal  $WO_{3-x}$ .



**Figura 1.** A) Variación de la conversión de etanol (%) con la temperatura de reacción (°C). B) Selectividad a acetato de etilo y ácido acético, COx, acetaldehído, dietiléter y etileno para una conversión de etanol del 50%.

La Figura 1A muestra los resultados de la actividad catalítica para los bronce soportados y sin soportar. La conversión de etanol depende del contenido de vanadio, la cristalinidad del bronce y la presencia o no de soporte (KIT-6). Por otra parte, la selectividad a los productos de reacción depende de la composición del catalizador. Así, para un 50 % de conversión de etanol, el catalizador **W/K** (con centros ácidos fuertes) produce mayoritariamente dietiléter y etileno (Figura 1B). En cambio, los materiales que presentan vanadio muestran una distribución de productos en función de la concentración de centros redox y ácidos (**WV1/K**, **WV2/K**, **WV1** y **WV2**) formando acetaldehído, dietiléter y etileno, siendo la formación de acetaldehído directamente relacionada con la concentración de vanadio (el catalizador **WV2/K** muestra la mayor selectividad a acetaldehído,  $S_{acetal} \approx 70\%$ ). Además, la formación de etileno está más favorecida en los catalizadores soportados y altas conversiones de etanol, lo que sugiere que el soporte, de alguna manera, podría tener un cierto papel en la formación de las reacciones consecutivas.

## Síntesis de grafeno mediante el método CVD usando hierro como catalizador

F33

**M.P. Lavin-Lopez, J.L. Valverde, M. Fernandez-Diaz, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva, A. Romero**

<sup>1</sup> Universidad de Castilla-La Mancha, Departamento de Ingeniería Química, Avenida Camilo Jose Cela, 13, 13071, Ciudad Real.

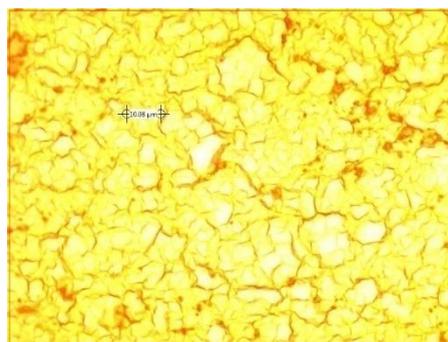
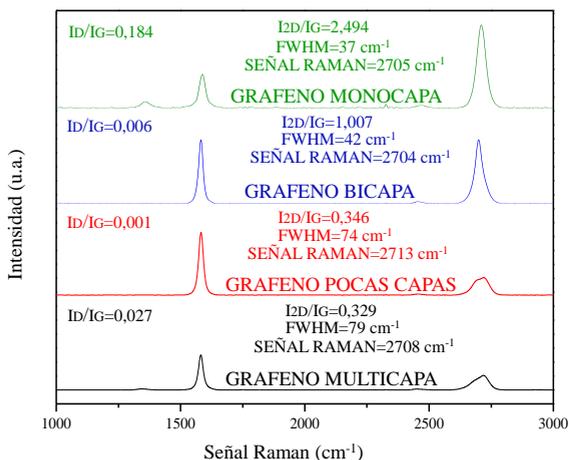
[MariadelPrado.Lavin@uclm.es](mailto:MariadelPrado.Lavin@uclm.es)

El grafeno es un material de dos dimensiones con estructura hexagonal con forma de panal de abejas. Las extraordinarias propiedades del grafeno hacen de éste un material idóneo para numerosas aplicaciones. Se pueden diferenciar dos estrategias diferentes para sintetizar grafeno. La primera de ellas, llamada Bottom Up, se basa en la síntesis de grafeno a partir de una fuente carbonosa en estado gas. La segunda es conocida como Top Down y se basa en la síntesis de grafeno usando grafito como material de partida.

Dentro de la estrategia Bottom Up cabe destacar la Deposición Química en fase Vapor (CVD) debido a que se trata de un método sencillo y fácilmente escalable, con el que es posible sintetizar largas áreas de grafeno. La espectroscopia RAMAN es el método más ampliamente utilizado para llevar a cabo una rápida caracterización estructural y electrónica de materiales de naturaleza gráfica, como el grafeno, además de ser un método de caracterización no destructivo.

La finalidad del presente trabajo de investigación se basa en la síntesis y optimización de grafeno sintetizado por el método de Deposición Química en fase Vapor usando hierro como catalizador. Para el estudio de la calidad del grafeno, se diseñó una aplicación Excel-VBA que, analizando las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica, permite conocer el porcentaje de cada tipo de grafeno (monocapa, bicapa, pocas capas y multicapas) presente en la muestra. Así, en función de dicho porcentaje, la aplicación Excel-VBA asigna valores entre 0 y 1000 con los que cuantificar la calidad de la muestra. Si el 100% de la muestra se encuentra recubierta de grafeno multicapa, la aplicación asignará un valor de calidad de 1, si el 100% está recubierta de grafeno pocas capas, se asignará un valor de calidad de 10, si dicho porcentaje está recubierta de grafeno bicapa, la aplicación asignará un valor de calidad de 100 y, por último, si el 100% de la lámina se encuentra recubierta de grafeno monocapa, la aplicación asignará un valor de calidad de 1000. Por lo tanto, cuanto más cerca de 1000 esté el valor promedio, determinado de la manera comentada, mayor será la calidad de la muestra.

El objetivo de este trabajo de investigación se basa en optimizar la síntesis de grafeno depositado sobre hierro. Las variables de operación optimizadas fueron temperatura de síntesis, relación del caudal de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> y el caudal total de gases (CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>) que intervienen en la etapa de reacción para diferentes tiempos de operación. El porcentaje de grafeno depositado sobre la lámina de hierro aumentaba a medida que las variables de operación iban siendo optimizadas, aumentando por tanto el valor de calidad de la muestra.



### Agradecimientos:

Laboratorio de Catálisis y Materiales del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla la Mancha.

## Síntesis y estudio de las propiedades de fibra macroscópica de nanotubos de carbono mediante catálisis heterogénea

V. Reguero<sup>1</sup>, B. Aleman<sup>1</sup>, B. Mas<sup>1</sup>, E. Senokos<sup>1</sup>, J.J. Vilatela<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto IMDEA Materiales

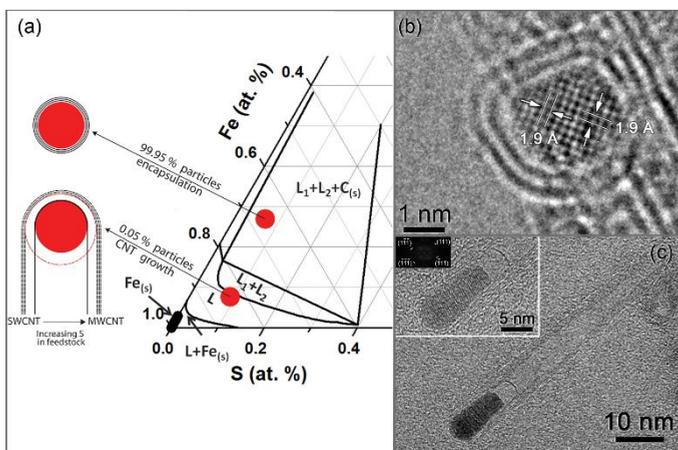
[victor.reguero@imdea.org](mailto:victor.reguero@imdea.org)

Se describe en nuestro trabajo la síntesis de fibra macroscópica de nanotubos de carbono (CNTs) mediante catálisis heterogénea con catalizador flotante, por deposición de química de vapor (CVD).

El catalizador es principalmente hierro FCC y mediante su estudio se puede obtener un modelo de crecimiento para los CNTs, controlando el tipo de tubo, desde nanotubos de una sola capa hasta capas múltiples, así como el control de la orientación de los tubos a lo largo del eje de la fibra. Tanto el tipo de CNT como la orientación en las fibras, determinan las propiedades mecánicas, eléctricas y texturales macroscópicas.

El crecimiento mediante este método difiere del tradicional en que la temperatura de reacción es sensiblemente más alta 1150°C-1400°C y se utiliza una pequeña cantidad de promotor, siendo el azufre el más común, el cual crea una capa externa de Fe-S controlando la difusión del carbono en el interior del catalizador, así como ayuda a la grafitización de los CNTs en su punto de crecimiento. Estas condiciones de síntesis hace que los CNTs sean inusualmente más largos y el crecimiento casi instantáneo (1mm en segundos), permitiendo la síntesis de los CNTs en forma de fibra.

La conversión de Carbono CNT/ Carbono alimentación es entorno al 9%. Aunque llama poderosamente la atención el bajo porcentaje de catalizador activo (<0,1%). Mediante diferentes técnicas como TGA, OEA, XPS and TEM se pudo cuantificar la composición de las partículas de catalizadores capaces de extrudir CNTs y así determinar su composición en el diagrama ternario de Fe-C-S a 1400°C y explicar así la inusual pequeña proporción de partículas activas.



**Figura 1** (a) Diagrama de fases del Fe-C-S a 1400°C en la que se muestra la composición que lleva a la formación de partículas catalizadoras de hierro FCC tanto (b) inactivas en la que la partícula es encapsulada dentro de capas grafiticas como (c) activas en la que la partícula extrude un CNT de pared múltiple.

A su vez también se describe la predominancia de CNT de carácter metálico y cuya quiralidad es mayoritariamente del tipo *Armchair* (% 80 de los totales), lo que mediante el estudio de modelos atómicos es consistente con que durante la síntesis el catalizador se encuentre en estado líquido.

## Proceso combinado de adsorción-ultrasonidos y peroxidación catalítica de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) con materiales carbonosos

F35

**A. Esteban-Arranz<sup>1</sup>, M. Pérez-Cadenas<sup>1</sup>, A. Guerrero-Ruiz<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Facultad de Químicas, Departamento de Química inorgánica y técnica, Senda del Rey, Madrid, España.

[adrian.esteban@bec.uned.es](mailto:adrian.esteban@bec.uned.es)

Los materiales carbonosos presentan numerosas ventajas cuando se utilizan como soportes de fases catalíticamente activos o como catalizadores por sí mismos. En particular, las nuevas estructuras del carbono sólido, como nanotubos de carbono o derivados del grafeno, pueden presentar algunas propiedades relevantes si se pretenden utilizar estos materiales en procesos de descontaminación de aguas. En esta comunicación se presentan los resultados obtenidos con tres materiales carbonosos, grafito de alta superficie (HSAG), nanotubos multipared (MWCNT's) y un óxido de grafeno (OG), que se han utilizado en un proceso combinado de adsorción favorecida por la aplicación de ultrasonidos y posterior peroxidación catalítica del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) disuelto en agua.

Sobre estos materiales se ha incorporado un 5% de Fe mediante impregnación con una disolución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Mientras que el HSAG y los MWCNT's son productos comerciales, el OG se ha sintetizado en el laboratorio partiendo de grafito natural mediante el método de Brodie. Los materiales han sido caracterizados mediante difracción de rayos-X (DRX), termogravimetría (TG), adsorción-desorción de nitrógeno a 77K ( $S_{\text{BET}}$ ), espectrometría fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la Tabla 1 se recogen las cargas de contaminante 2,4-D que permanecen disueltos tras los procesos adsorción, sonicación y peroxidación usando tres catalizadores. Es evidente que la eficacia general sigue el orden: MWCNT's-Fe > HSAG-Fe ~ OG-Fe

**Tabla 1.** Resultados de los procesos para una concentración inicial de  $[\text{2,4-D}]_0 = 50 \text{ mg/L}$  y  $\text{pH}_0 = 3,9$ .

CATALIZADOR	ADSORCIÓN [2,4-D](mg/L)	SONICACIÓN [2,4-D](mg/L)	PEROXIDACIÓN [2,4-D](mg/L)	pH
HSAG-Fe	3,90	3,36	0,61	3,75
OG-Fe	27,22	8,97	0,34	2,94
MWCNTs-Fe	2,33	0,73	0,25	3,67

Cabe destacar que la aplicación de ultrasonidos supone una mejora en la retención del 2,4-D particularmente en el caso de la muestra OG-Fe. Además cuando se lleva a cabo la reacción de peroxidación catalítica la concentración de 2,4-D vuelve a disminuir, especialmente con OG-Fe. Como posibles mecanismos de reacción, podemos considerar que los radicales  $\text{OH}\cdot$  producidos por el proceso Fenton actúan sobre el contaminante. Las disminuciones en los pH pueden ser asignados a la mineralización del 2,4-D dando lugar a HCl.

En cuanto a la caracterización por DRX se observa que en OG-Fe se origina un aumento en la distancia interlaminar debida a la formación de compuestos de intercalación. Tanto por DRX como por XPS se detecta la presencia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , no observándose por DRX cambios significativos en los tamaños de los cristales de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  antes y después de reacción (6 y 7 nm respectivamente). También se verificó que la lixiviación del hierro en la disolución es menor de 1%.



# COMUNICACIONES POSTER





## Preparación y actividad de nanopartículas de oro estabilizadas con arcillas y soportada sobre CeO<sub>2</sub>

P1

**M.Chenouf**, <sup>1,2</sup> **F. Ammari**<sup>2</sup>, **S. Ivanova**<sup>1</sup>, **J.A. Odriozola**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Universidad de Sevilla.

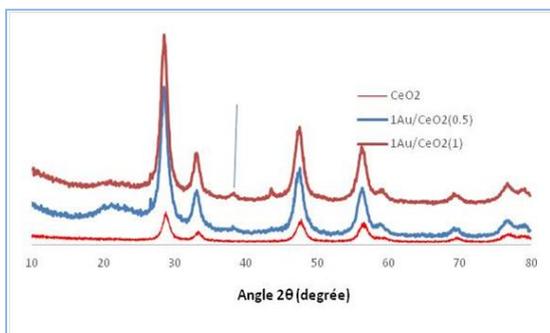
<sup>2</sup>Departament de génie des procédés, laboratoire LGPC, Universidad de ferhat abbas Setif  
meriemc94@gmail.com

A raíz de la gran actividad de las nanopartículas de oro, estas se agregan rápidamente después de su formación, aumentando de esta manera su tamaño y como consecuencia afectando negativamente su actividad catalítica. Por esta razón, la obtención de nanopartículas se considera una tarea difícil y la preparación de catalizadores soportados eficaces requiere el control de muchos parámetros. Una manera de estabilizar las nanopartículas de oro preparadas por vía coloidal es situarlas en los poros de una arcilla tipo montmorillonita (MMT) y soportarlas en un óxido de media-alta superficie específica como el óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>).

En este sentido, el objetivo principal de nuestro estudio es la preparación de las nanopartículas de oro por vía coloidal de forma controlada y estabilizarlas en diferentes tipos de arcilla (pilarizada o sin modificar). La actividad de los sistemas catalíticos obtenidos se comprobó mediante la reducción selectiva de uno de los contaminantes más peligrosos de los efluentes industriales, el 4 -nitrofenol (p -NP), que en presencia de NaBH<sub>4</sub> como reductor pasa a 4 -aminofenol (p -AP).

Se desarrolló un nuevo método de preparación coloidal modificado con el fin de mejorar la reproducibilidad y la estabilidad de las nanopartículas. Se ha estudiado la influencia de distintos parámetros de síntesis, tales como el uso de agente estabilizante polimérico, la concentración inicial de oro, la naturaleza del soporte y, sobre todo, la concentración del agente reductor. La actividad de los catalizadores resultantes se ha comprobado en reacciones heterogéneas en fase gas (oxidación de CO) y fase líquida (reducción de p-NP).

El método de preparación consiste en depositar las suspensiones de oro coloidal sobre un soporte de óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>). Para ello, las nanopartículas son preformadas por reducción y estabilizadas por la montmorillonita. Se establecieron como parámetros decisivos para producir nanopartículas estables en el tiempo: la concentración inicial del agente reductor y la presencia de la MMT. El uso de 0.5mmol NaBH<sub>4</sub> da lugar a partículas de oro inferiores a 4 nm como lo demuestra la ausencia de difracción de oro en sus diagramas. (Figura 1).



**Figura 1-** DRX de los catalizadores de oro

Catalizador	t <sub>r</sub> (min)	Constante de velocidad (S <sup>-1</sup> )
1Au/CeO <sub>2</sub> 1mmol	9	7.10 <sup>-3</sup>
1Au/CeO <sub>2</sub> 0,5mmol	22,5	2.10 <sup>-3</sup>

**Tabla 1-** Efecto catalítico de la variación de NaBH<sub>4</sub> en la reacción de reducción de p-NP

Aunque la presencia de la MMT resultó beneficiosa para la disminución del tamaño de oro, la presencia del óxido de cerio es indispensable para un aumento de la actividad catalítica. Como se demuestra en la Tabla 1, la presencia del óxido de cerio triplica la constante de velocidad en la reacción de reducción de 4 -nitrofenol. Además, el tiempo de desaparición de p-NP se ve afectado no sólo por la presencia de cerio sino también por la cantidad de reductor empleada en la preformación de las nanopartículas de oro.

**Agradecimientos** M.Chenouf agradece al Ministerio de Educación Superior de Argelia.

## Preparación y caracterización de catalizadores de espinela para reformado en fase acuosa de glicerol

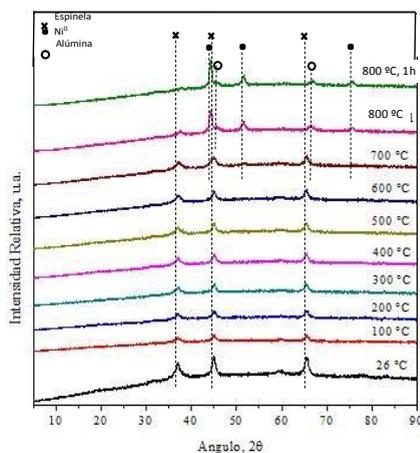
**A.Morales-Marín, A.J.Reynoso, M.A.Gutiérrez-Ortiz, J.L.Ayastuy\***

Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU. Sarrienas /n.48940 Leioa (Bizkaia)  
 joseluis.ayastuy@ehu.es

El hidrógeno, como vector energético, tiene gran relevancia en la transición de la actual economía basada en los combustibles fósiles a una basada en las energías renovables. Mediante reformado en fase acuosa (APR) de glicerol, puede producirse hidrógeno con muy baja concentración de CO apto para su consumo en pilas de combustible de baja temperatura. Una alternativa a los catalizadores de metales nobles es el empleo de catalizadores de Ni. En este trabajo se preparan catalizadores de Ni y se estudia el efecto de la temperatura de reducción en las características estructurales y en la actividad APR. Se han preparado espinelas  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  estequiométricas como precursores de los catalizadores de Ni por coprecipitación (CP) y por nanomoldeo (*nanocasting*) (NC). En el método CP el acetato de níquel y el nitrato de aluminio precipitan con  $\text{NH}_4\text{OH}$  a pH 8.0, calcinando a 850 °C para formar la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP. El método de nanomoldeo consiste en impregnar una plantilla de SBA-15 (sintetizada hidrotermalmente) con los mismos precursores, y tras calcinar a 850 °C, eliminar la plantilla de sílice para obtener el precursor  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -NC. Ambos precursores se han caracterizado mediante las técnicas de XRD, TPR, TPO,  $\text{NH}_3$ -TPD, XRF y adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ .  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -NC presenta mayor área superficial BET respecto a  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP (112 frente a 98  $\text{m}^2/\text{g}$ ), menor diámetro medio de poro (80 Å frente a 38 Å) y menor volumen de poro (0,20 respecto a 0,28  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). El análisis XRF determinó que  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP tiene 31% en peso de contenido de Ni (ligeramente menor del estequiométrico 33,2%). La fase activa consiste en Ni metálico, por lo que los catalizadores han de ser reducidos. En la **Tabla 1** se muestran algunas características de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP en función de la temperatura de reducción.

**Tabla 1.** Reducibilidad del catalizador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP en función de la temperatura de reducción.

Temperatura (°C)	Consumo $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}$ )	% Ni reducido
300	53,2	1,01
450	184,2	3,49
600	785,7	14,88
700	2038,0	38,58
850	5168,6	97,85



**Figura 1.** Análisis XRD de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP durante reducción con 10%  $\text{H}_2$ .

En la **Figura 1** se muestran los espectros XRD in situ durante el proceso de reducción de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -CP. La intensidad de los picos correspondientes a las fases cúbicas de espinela de níquel (Ficha PDF 10-0339) disminuye con la temperatura; a partir de los 700 °C se forma la fase Ni0 (Ficha PDF 01-087-0712) y alúmina (Ficha PDF 01-079-1558), las cuales se intensifican tras 1 h a 800 °C.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (ENE2013-41187-R). AMM desea agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad por su ayuda predoctoral (BES-2014-069965).

## Síntesis por microondas de materiales híbridos orgánico-inorgánicos quirales

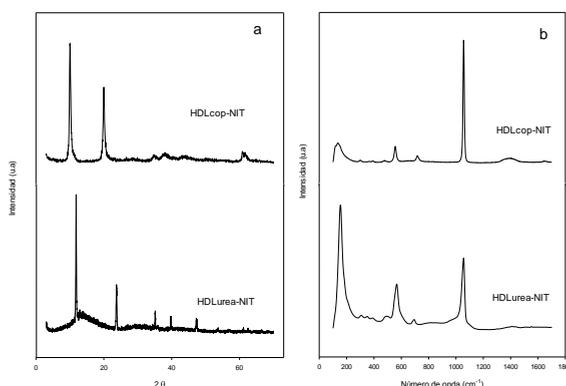
P3

**D. Cosano, M. I. López, M.D. Esquivel, F. J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz**  
 Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales,  
 Carretera Nacional IV-A, km 396, 14071 Córdoba (España)  
[g92cohid@uco.es](mailto:g92cohid@uco.es)

Desde el comienzo histórico de la síntesis orgánica, los compuestos quirales han sido sintetizados en su forma racémica. Los grandes avances logrados en los últimos años han permitido que muchas de estas síntesis transcurran estereoselectivamente. No obstante, todavía son mayoría los procesos en los que es necesario un paso de separación quiral posterior a la síntesis. Esta separación se puede realizar utilizando diferentes metodologías, como la cristalización de aductos diastereoméricos, “chiral pool” y HPLC quiral, entre otras. Cada una de ellas posee una serie de limitaciones. En esta comunicación mostramos los resultados obtenidos en la aplicación de hidróxidos dobles laminares intercalados con diferentes materiales quirales, como ciclodextrina o aminoácidos quirales, en la separación de compuestos quirales de interés biológico y farmacéutico.

La síntesis del hidróxido doble laminar (HDL) se ha realizado mediante el método de coprecipitación y de precipitación homogénea asistido por microondas. El producto obtenido, que contiene nitrato en su región interlaminar, se ha denominado HDLcop-NIT y HDLurea-NIT, respectivamente. La intercalación con los materiales quirales se ha llevado a cabo por un método de intercambio iónico y de síntesis directa asistido por microondas. La caracterización de los HDLs se ha realizado empleando diferentes técnicas instrumentales como difracción de rayos X, espectroscopia Raman, análisis termogravimétricos, etc.

La Figura 1a muestra los difractogramas de rayos X de los sólidos de partida HDLcop-NIT y HDLurea-NIT. En ellos se observa que, a tiempos de envejecimiento menores, los HDL sintetizados por el método de precipitación homogénea poseen mayor cristalinidad que los sintetizados por el método de coprecipitación. De este modo se pueden ajustar las condiciones de síntesis para obtener un material óptimo en la intercalación de material quiral que tenga propiedades enantioselectivas para la retención por adsorción de compuestos orgánicos quirales de interés biológico y farmacéutico. Por otra parte, para corroborar que el carbonato de la urea no se encuentra en la interlámina del hidróxido doble laminar, se procedió a su estudio mediante espectroscopia Raman (Figura 1b). En este tipo de espectroscopia el ion nitrato muestra una banda muy intensa sobre los  $1050\text{ cm}^{-1}$ , que se aprecia claramente en ambos sólidos.



**Figura 1. Difractogramas de rayos X (a) y espectros Raman (b) de los HDLs sintetizados.**

### Agradecimientos

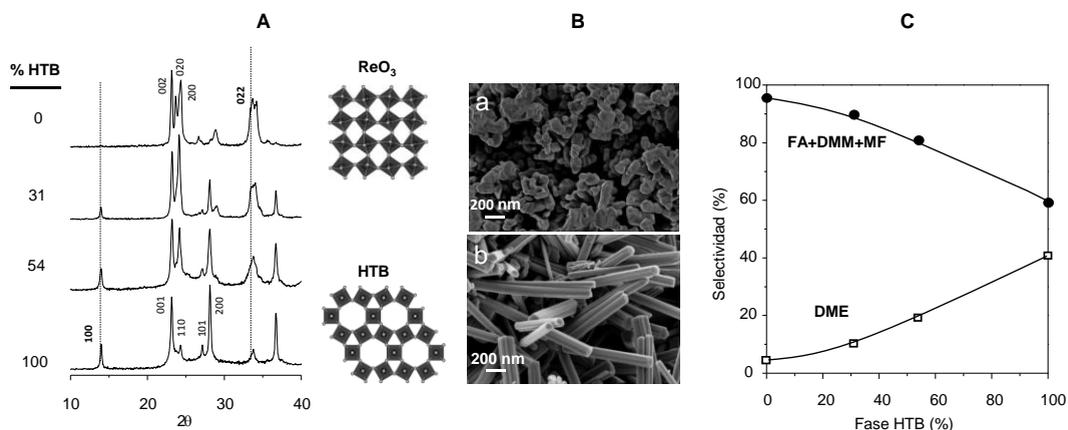
Los autores agradecen las ayudas concedidas por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2013-44463-R), la Junta de Andalucía (grupo FQM-346, Proyecto P10-FQM-6181) y los Fondos Feder.

## Catalizadores basados en óxidos de wolframio para la transformación selectiva de alcoholes

D. Delgado<sup>1</sup>, L. Ruiz Rodríguez<sup>1</sup>, M.D. Soriano<sup>1</sup>, A. Chierigato<sup>1</sup>, J.M. López Nieto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n 46022 Valencia  
[jmlopez@itq.upv.es](mailto:jmlopez@itq.upv.es)

En la última década ha aumentado el interés en el desarrollo de nuevos catalizadores para la transformación selectiva de biomasa, en el que los bioalcoholes ofrecen reacciones de interés industrial. Los bronces hexagonales de wolframio (HTB's), parcialmente sustituidos por otros metales, presentan unas propiedades catalíticas muy interesantes, especialmente para la transformación de glicerol a ácido acrílico. La selectividad a los distintos productos de reacción depende fundamentalmente de las propiedades ácidas y/o redox de los catalizadores: i) la presencia de  $V^{5+}$  o  $V^{4+}$  favorece reacciones redox; y ii) la presencia de  $W^{5+}$  o  $Nb^{5+}$ , favorece reacciones ácidas. Por tanto, controlando la incorporación de los metales podríamos optimizar las propiedades catalíticas. Sin embargo, la estructura cristalina puede jugar también un papel importante. En el presente trabajo se ha estudiado la influencia del método de síntesis sobre la naturaleza de las fases cristalinas (HTB y  $ReO_3$ ) y el efecto de éstas en las propiedades catalíticas.



**Figura 1-**A) Diagramas de DRX de los catalizadores W-V-O con distintas proporciones de fase HTB y de tipo  $ReO_3$ . B) Micrografías SEM de los catalizadores con una composición del 0% (a) y del 100 % (b) en fase HTB. C) Selectividad a formaldehído, dimetoximetano y formiato de metilo (FA+DMM+MF) y a dimetiléter (DME) para un 20% de conversión de metanol.

Los catalizadores (con una relación atómica V/W=0,2) se han preparado hidrotérmicamente utilizando diferentes sales de amonio, wolframio y vanadio como precursores. La activación final se realiza a 600°C en corriente de nitrógeno. Dependiendo de las condiciones de síntesis, se han obtenido materiales con distinta relación de fases cristalinas tipo HTB y/o  $ReO_3$  (Figura 1A). Dichas fases son fácilmente distinguibles por microscopía electrónica de barrido, dada su morfología diferente (Figura 1B). Empleando la transformación de metanol como reacción test se ha observado que la selectividad a dimetiléter (DME) aumenta al aumentar la proporción de fase HTB, mientras que la formación de formaldehído y derivados (FA+DMM+MF) aumenta al hacerlo la proporción de fase tipo  $ReO_3$  (Figura 1C). La variación en la selectividad a DME se debe al aumento de la densidad de centros ácidos (mayor en materiales con HTB), lo que determina las propiedades catalíticas de estos materiales no sólo en metanol sino también en la transformación de glicerol.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica por la financiación del Proyecto CTQ2015-68951-C03-01 y del Programa Severo Ochoa SEV-2012-0267.

## Materiales mesoestructurados de morfología helicoidal como catalizadores en la acilación del 2- metoxinaftaleno

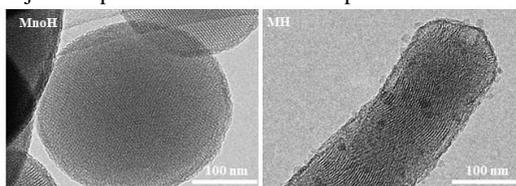
P5

**M. Linares<sup>1</sup>, V. Morales<sup>1</sup>, D. P. Serrano<sup>1,2</sup>, R. A. García<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidad Rey Juan Carlos, Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, <sup>2</sup>IMDEA Energía, Móstoles/Madrid, [maria.linares@urjc.es](mailto:maria.linares@urjc.es)

Tradicionalmente, los catalizadores homogéneos han sido muy utilizados en aplicaciones industriales, pero la gran toxicidad de los efluentes generados y la dificultad de su recuperación de la mezcla de reacción obligaron a sustituir estos sistemas catalíticos por otros heterogéneos, que puedan recuperarse y reutilizarse con mayor facilidad. Dentro de estos materiales sólidos empleados como catalizadores se encuentran las zeolitas, sin embargo, su pequeño tamaño de poro ocasiona problemas al procesar moléculas voluminosas. Para solventar el problema se desarrollaron métodos de síntesis de materiales mesoestructurados, tipo MCM-41 y SBA-15, que se caracterizan por tener una elevada área superficial y un sistema de poros ordenados y de tamaño homogéneo. Actualmente, numerosos grupos de investigación están trabajando en la modificación de este tipo de materiales, siendo una opción de gran relevancia la síntesis de materiales con geometría helicoidal, basándose en la conformación de las moléculas de ADN, que puede conferir ventajas en aplicaciones de interés en el campo de la química fina. En este contexto, para la realización del presente trabajo se han preparado soportes mesoestructurados helicoidales (MH) con ordenamiento tipo MCM-41, sintetizados a partir de la adición de un co-surfactante aquiral (ácido perfluorooctanoico), junto al surfactante convencional para este tipo de materiales (CTABr). De modo comparativo se ha sintetizado un material no helicoidal de canales rectos (MnOH), omitiendo la adición del co-surfactante. Ambos soportes presentan valores de superficie BET similares (738 y 717 m<sup>2</sup>/g para el material de canales helicoidales y para el de canales rectos, respectivamente). En la Figura 1 se muestran las micrografías de ambos soportes pudiendo confirmar el carácter helicoidal de los canales del material MH. En dichos soportes se ha incorporado aluminio como heteroátomo confiriendo a estos materiales funcionalidad ácida (MH-Al y MnOH-Al). Posteriormente se ha evaluado su actividad catalítica en la acilación del 2-Metoxinaftaleno (2-MN), utilizando cloruro de acetilo como agente acilante, siendo el producto de interés el 6-Acetil-2-Metoxinaftaleno (6A-2MN).

En la Tabla 1 se recogen las propiedades texturales y los resultados de actividad catalítica de estos materiales funcionalizados con una cantidad similar de aluminio, pudiendo observarse que no existen diferencias en cuanto a la superficie específica de los mismos. Sin embargo, la disposición helicoidal de los canales proporciona al material mejor comportamiento catalítico respecto a la formación del producto de interés.



**Figura 1-** Imágenes TEM

**Tabla 1.** Propiedades texturales y catalíticas de los materiales con aluminio

	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Si/Al	TON	S <sub>6A-2MN</sub> (%)
MnOH-Al	632	32	3,1	29
MH-Al	689	29	5,2	50

TON: mmol 2-MN/ mmol Al

Por un lado, mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>27</sup>Al, se ha determinado que el material helicoidal presenta más del 60 % del aluminio en posiciones tetraédricas, en cambio en el catalizador no helicoidal (MnOH-Al) sólo presenta un 32%, lo que explica la mayor actividad alcanzada por el catalizador con conformación helicoidal. Por otro lado, durante esta reacción se obtienen numerosos productos acilados en diversas posiciones, observándose como el carácter helicoidal permite dirigir en mayor medida la reacción hacia la formación del producto de interés (6A-2MN) frente a lo obtenido empleando materiales con canales rectilíneos.

**Agradecimientos** Los autores agradecen la financiación de la investigación al Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2014-57858-R)

## Síntesis del precursor zeolítico laminar HPM-2 con una fuente alternativa de silicio

R. T. Rigo<sup>1</sup>, M. A. Cambor<sup>1</sup>

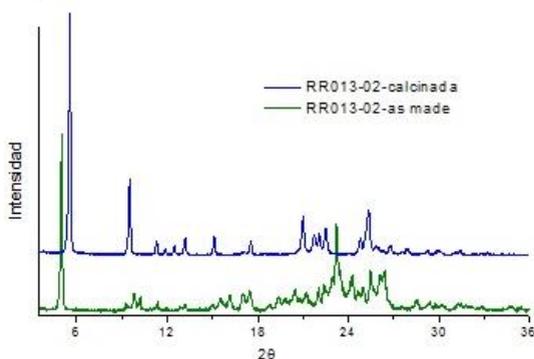
<sup>1</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28039, Madrid, España.

[reusrigo@outlook.com](mailto:reusrigo@outlook.com)

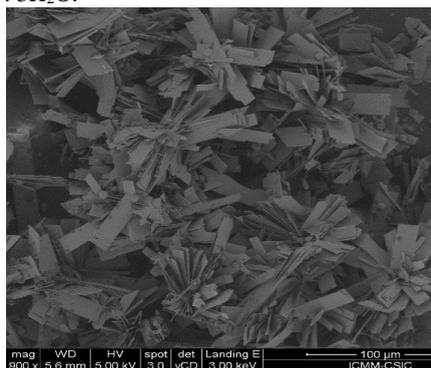
Las zeolitas son materiales con estructuras que poseen poros bien definidos en el rango de 0,2 a 2 nm. En los últimos tiempos, se ha producido un creciente interés en materiales precursores laminares de las zeolitas, o sea, silicatos laminares que se pueden transformar en las zeolitas por calcinación. Aquí, hablaremos del precursor zeolítico laminar HPM-2, un organosilicato laminar que presenta una nueva capa topológica que produce la zeolita MTF por condensación topotáctica.

### Resultados y Discusiones

La síntesis de la zeolita HPM-2 se ha producido empleando el catión 2-etil-1,3,4-trimetilimidazolio<sup>1</sup> como agente director de estructura. Como fuente de silicio hemos utilizado una oblea de silicio. Es necesario añadir un agente mineralizante (HF) para llevar a cabo la formación de la zeolita. El HF reacciona con la oblea de Si gradualmente para formar el complejo  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Entonces, el complejo de fluoruro puede ser hidrolizado lentamente y de manera continua a especies menos fluoradas. El equilibrio entre la formación y la hidrólisis de las especies complejas podría proporcionar de forma lenta y continua las especies necesarias para la formación de los núcleos y la cristalización de la zeolita HPM-2. Se empleó una temperatura de 185 °C para obtener la zeolita en estático en 31 días. La composición final de la mezcla de síntesis fue: Si: 0,5ROH: 0,5HF: 3H<sub>2</sub>O.



**Figura 1.** DRX de los patrones de los materiales antes y después de clacinar.



**Figura 2.** MEB del material sintetizado (HPM-2 as made).

La Figura 1, muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo de HPM-2 antes y después de la calcinación. El patrón de RR013-02 original presenta picos anchos que indican una pobre cristalinidad del material<sup>2</sup>. Después del proceso de calcinación, el patrón cambia muchísimo, presentando picos bien definidos (RR013-02 calcinada), y desplazados en posición en comparación con el material as made. El material de la muestra calcinada se identificó como la zeolita MCM-35 (MTF). La zeolita HPM-2 se compone de placas muy delgadas como pueden ser observadas en la Figura 2. El tamaño de cristal de HPM-2 sintetizado con la oblea de silicio es mucho mayor que el obtenido con una fuente convencional de SiO<sub>2</sub><sup>2</sup>.

### Referencias

<sup>1</sup> Rojas Nuñez, A. E. Dirección de Estructuras en la Síntesis de Zeolitas Usando Cationes Orgánicos Imidazolios. Tesis doctoral (UAM – Madrid), 2012.

<sup>2</sup> Rojas, A., Cambor, M. A., Chem. Mater, 2014, 26, 1161 – 1169.

**Agradecimientos** Se agradece a la CAPES de Brasil por la beca de estudios de doctorado (número del proceso: 12012/13-0 y al grupo de investigación Nanostructured Hybrid, Biohybrid & and Porous Materials (ICMM).

## Nanopartículas Pt<sub>x</sub>-Cu<sub>y</sub>: síntesis de un catalizador modelo para la purificación de corrientes de H<sub>2</sub>

P7

**R.Castillo, M.A.Centeno, F.Romero-Sarria, J.A.Odrizola**

*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Departamento de Química Inorgánica, Centro mixto CSIC-Universidad de Sevilla .Avda. Américo Vespucio 49,41092 Sevilla, España*

[racasba@gmail.com](mailto:racasba@gmail.com)

En este trabajo se expone la síntesis de nanopartículas Pt-Cu de relación molar conocida (Pt<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>, Pt<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>, Pt<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>), de morfología y tamaño homogéneo, así como el estudio de los cambios estructurales producidos por modificaciones del proceso de síntesis. Además se ha diseñado un método de limpieza de la superficie del sólido.

Las celdas de combustible de tipo PEMFC (membrana de intercambio protónico) necesitan unos pasos previos de purificación de la corriente de H<sub>2</sub> para evitar el envenenamiento del ánodo de Pt a causa de las altas concentraciones de CO que acompañan al H<sub>2</sub> generado por diferentes procesos. Los catalizadores más eficientes para este tipo de procesos son los catalizadores basados en Pt debido a su alta selectividad y actividad catalíticas. Sin embargo, el mayor inconveniente que presentan es que en contacto con hidrocarburos, habitualmente procedentes de la síntesis del sólido, se forman monocapas de carbón sobre los átomos de Pt provocando una modificación de la densidad electrónica sobre los sitios activos y el bloqueo de algunos de ellos.

Para llevar a cabo un estudio en profundidad de este fenómeno, se han sintetizado nanopartículas Pt<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>, Pt<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>, Pt<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub> usando un método basado en dos procesos de reducción utilizando etilenglicol (EG), que además actúa como agente estructurante, y NaBH<sub>4</sub> como agentes reductores y H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O y CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O como precursores. La primera etapa de reducción lenta comienza en el momento que se añaden los precursores de Pt y Cu donde el EG, actúa como agente reductor. En esta etapa comienza la nucleación de las nanopartículas pero debido al pequeño potencial de reducción del EG sobre los iones de Pt<sup>4+</sup> y Cu<sup>2+</sup>, no es hasta la adición del NaBH<sub>4</sub> cuando tiene lugar el crecimiento de estos núcleos consiguiéndose la reducción total de los precursores y generándose las nanopartículas metálicas. Se ha estudiado el efecto de la relación molar de los precursores, los agentes reductores utilizados y sus concentraciones y el tiempo de reducción de ambas etapas sobre la composición y morfología de las nanopartículas obtenidas. El estudio mediante difracción de Rayos X (DRX) ha evidenciado la formación de las aleaciones pretendidas. Además, un estudio en temperatura bajo atmósfera reductora, ha permitido observar procesos de difusión en las nanopartículas bajo determinadas condiciones. Utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM) (figura 2) se ha podido observar la morfología esférica y la buena dispersión de las nanopartículas obtenidas. El tamaño medio determinado mediante esta técnica es de 2.6 nm de diámetro. Además, mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X se verificó la composición de las aleaciones sintetizadas (contrastados con los datos obtenidos en DRX al aplicar la ley de Vegard). Para la limpieza de la superficie de las nanopartículas se realizaron estudios de desorción a temperatura programada y espectroscopía Raman, lo que ha permitido poner a punto un método de limpieza eficaz que no afecta a la morfología de las mismas. Finalmente, se caracterizó la superficie del sólido por espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) utilizando la energía de excitación de sincrotrón.

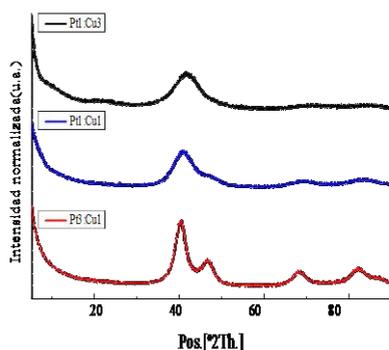


Figura 1. DRX nanopartículas Pt<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>, Pt<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>, Pt<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>

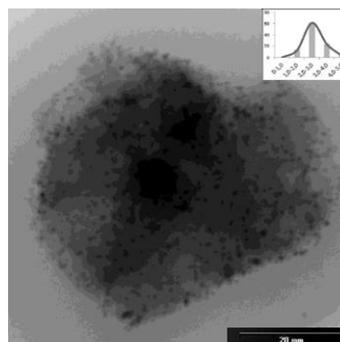


Figura 2. Imagen TEM de nanopartículas Pt<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>

## Study of CuZnO-based catalysts for the methanol steam reforming. The effect of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> promoters

**X.Liu<sup>1,2</sup>, J.Toyir<sup>1,2,3</sup>, P.Ramirez de la Piscina<sup>1</sup>, N.Homs<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Department of Inorganic Chemistry and Institut of Nanoscience and Nanotechnology (IN2UB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain*

<sup>2</sup> *Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Barcelona, Spain*

<sup>3</sup> *Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès, FP-Taza, Equipe de Procédés pour l'Energie et l'Environnement, BP 1223 Taza, Morocco*

[xianyun.liu@qi.uib.edu](mailto:xianyun.liu@qi.uib.edu)

The methanol steam reforming (MSR),  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ ,  $\Delta H = 130.9 \text{ kJ/mol}$  is proposed an alternative route for H<sub>2</sub> production. CuO/ZnO-based catalysts are among the most useful systems studied based on their performance for methanol synthesis and reverse water gas shift reaction. In the present work, we report a series of new Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and ZrO<sub>2</sub>-promoted CuO/ZnO catalysts, for the study of their catalytic behavior on MSR at the temperature range of 250 °C-275 °C and under stoichiometric CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O ratio.

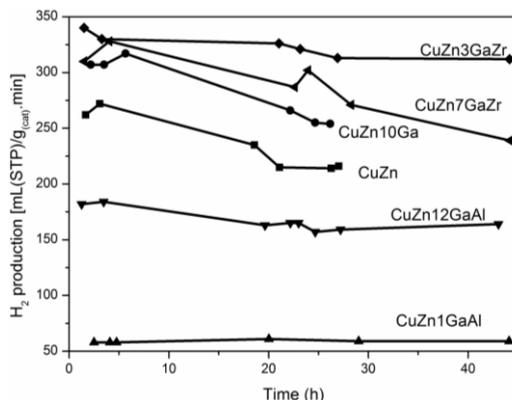
### Results and discussion

The synthesized samples which were labeled as CuZn<sub>x</sub>GaAl for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing samples, CuZn<sub>x</sub>GaZr for ZrO<sub>2</sub>-containing samples (x=Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wt%). Several characteristics are compiled in Table 1. The addition of gallium oxide increases the BET surface area respect to the bare CuZn catalyst, whereas the crystallite size of CuO and ZnO decrease. The BET surface area has a significantly increase with further introduction of promoters Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>. The dispersion of Cu (D<sub>Cu</sub>) was determined after reduction at 275 °C using N<sub>2</sub>O chemisorption; the values of D<sub>Cu</sub> for the promoted catalysts were higher than that of the CuZn (Table 1). ZrO<sub>2</sub>-containing catalysts showed higher D<sub>Cu</sub> than their counterparts modified by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Table 1.** Chemical composition, surface area and crystallite size of CuO and ZnO (calcined samples). Cu dispersion (reduced samples).

Catalyst	CuO (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> (wt%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>CuO</sub> (nm)	d <sub>ZnO</sub> (nm)	D <sub>Cu</sub> (%)
CuZn	40	-	8	31	33	8
CuZn10Ga	40	-	26	25	22	9
CuZn1GaAl	35	24	45	21	25	10
CuZn12GaAl	28	29	50	26	28	13
CuZn3GaZr	38	23	36	21	24	17
CuZn7GaZr	28	34	47	22	28	24

Figure 1 shows the H<sub>2</sub> production under MSR at 275 °C for the catalysts. In order to analyze the deactivation of catalysts, the methanol conversion was kept lower than 100% by varying the amount of catalyst used. The effluent was on-line analyzed. The results show that H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> were the main products with H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratios close to 3, accompanying CO as by product. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enhances the H<sub>2</sub> production rate referred to the CuZn catalyst. Further addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> does not result in a positive effect in terms of activity. However, CuZn<sub>x</sub>GaAl resulted with more stable behaviour with the reaction time. The simultaneous presence of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> promoters results in catalysts more active. The appropriate balance between these two components improves the stability; the CuZn3GaZr catalyst exhibited the highest H<sub>2</sub> production rate and a very stable catalytic behaviour for about 44 hours under stream. **Acknowledgements** To the projects, MAT2011-23775, MAT2014-52416-P and Multicat CSD 2009-00050.X. Liu is grateful to China Scholarship Council (CSC) and IN2UB (UB) for PhD grant.



**Figure 1.** H<sub>2</sub> production rate for CuZnGaM catalysts, T=275°C, GHSV= 2200h<sup>-1</sup>

## Eletrocatalizadores basados en grafenos dopados para pilas de combustible

P9

**G. Lemes<sup>1</sup>, S. Pérez-Rodríguez<sup>1</sup>, A. Borrero<sup>1</sup>, J.M. Luque<sup>1</sup>, M.V. Martínez-Huerta<sup>2</sup>, E. Pastor<sup>3</sup>, M.J. Lázaro<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Carboquímica, c/ Miguel Luesma Castán n° 4, 50018 Zaragoza, España

<sup>2</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), c/ Marie Curie 2, 28049 Madrid, España.

<sup>3</sup>Instituto de Materiales y Nanotecnología. Universidad de La Laguna. Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n. 38071 La Laguna, Tenerife, España

[glemes@icb.csic.es](mailto:glemes@icb.csic.es)

En los últimos años los materiales basados en óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) han sido propuestos para sustituir a los metales nobles (como el Pt) en los electrodos de las pilas de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEM). Estos nanomateriales exhiben propiedades físicas y químicas que ofrecen potenciales beneficios como son su alta conductividad eléctrica, alta área superficial, bajo espesor, estructura flexible, estabilidad química y bajo coste. Además es posible modelar las propiedades del grafeno desde el punto de vista catalítico con algunas estrategias de dopado con heteroátomos (N, P, S, B) que pueden modificar la estructura electrónica del material y sus demás propiedades intrínsecas. En el caso de dopaje con nitrógeno, cada átomo de N en un entorno sp<sup>2</sup> tiene un electrón adicional con respecto al C, que puede llegar a deslocalizarse en las bandas  $\pi$  de grafeno induciendo una conductividad tipo n.

El objetivo de este trabajo ha sido la síntesis de óxidos de grafeno multicapa reducidos y dopados con nitrógeno, azufre y boro. El óxido de grafeno se ha sintetizado a partir de grafito siguiendo el método de Hummers modificado. Los óxidos de grafeno reducidos (NrGO, SrGO y BrGO) se han preparado siguiendo tratamiento térmico y tratamiento hidrotermal del óxido de grafeno, usando urea, sulfato de sodio y ácido bórico como precursores de nitrógeno, azufre y boro respectivamente. El óxido de grafeno ha sido obtenido mediante tratamiento térmico. Estos materiales han sido caracterizados mediante las técnicas de análisis elemental, XRD, TEM, Raman, XPS y BET.

Los resultados obtenidos a partir de las técnicas XRD y Raman muestran que el óxido de grafeno se ha reducido en todos los casos. La tabla 1 muestra el contenido de heteroátomo dopante para todas las muestras obtenidas mediante análisis elemental y XPS. La deconvolución de los resultados del análisis XPS confirman la introducción de N, S y B en la estructura del grafeno. Finalmente se ha comprobado que la incorporación de los heteroátomos se ve favorecida en el tratamiento térmico frente al hidrotermal.

**Tabla 1-Contenido de dopante de los catalizadores.** Contenido en peso de los elementos dopantes (N, S, B) medidos mediante análisis elemental y XPS.

Catalizador	Dopante A.E. (%)	Dopante XPS (%)
NrGO térmico	29.9	27.1
NrGO hidrotermal	7.0	9.2
SrGO térmico	2.8	9.8
BrGO térmico	-	3.7

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y FEDER a través del proyecto ENE2014-52158-C2-1-R y 2-R por el apoyo financiero. Giovanni Lemes agradece al Gobierno de Aragón por su contrato predoctoral.

# P10 Efecto de impurezas de la glicerina en el proceso de acetalización para la obtención de aditivos oxigenados para combustibles

**A. Cornejo<sup>1</sup>, I. Barrio<sup>2</sup>, M. Campoy<sup>3</sup>, S. Domínguez<sup>2</sup>, J.C. Perdomo<sup>2</sup>, M. da Silva<sup>2</sup>, J. Lázaro<sup>2</sup>, B. Navarrete<sup>3</sup>**

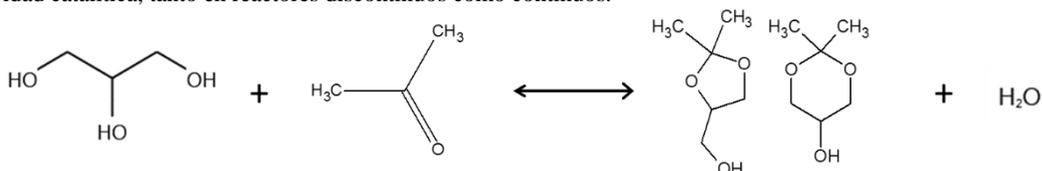
<sup>1</sup>Asociación de Investigación y Cooperación Industrial de Andalucía, AICIA

<sup>2</sup>Compañía Española de Petróleo S. A., CEPESA

<sup>3</sup>Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla

[acornejo@us.es](mailto:acornejo@us.es)

El previsible incremento en la producción de biodiesel vinculado a mayores requerimientos de la legislación y norma relativa al medio ambiente, lleva asociada la introducción de una gran cantidad de glicerina a un mercado prácticamente saturado. Así pues, se ha generado un gran interés en encontrar vías de valorización de este subproducto, tales como la obtención de aditivos oxigenados para combustibles a través de la acetalización. Dicha reacción tiene lugar entre la glicerina y un aldehído o cetona, en presencia de un catalizador ácido. Se ha comprobado la viabilidad de resinas ácidas en condiciones moderadas de presión y temperatura para la acetalización de glicerina con acetona. Sin embargo, a priori, se exigen altas especificaciones de pureza de los reactivos. Esto puede suponer un inconveniente a tener en cuenta en la evaluación económica del proceso debido a las características de la glicerina de grado técnico. El objetivo de este trabajo es evaluar el impacto de algunas de las impurezas típicas de la glicerina procedente de la transesterificación de aceites y grasas vegetales en el proceso de acetalización, analizando la actividad catalítica, tanto en reactores discontinuos como continuos.



**Figura 1-** Reacción de acetalización de glicerina y acetona para la obtención de solketal.

La reacción de obtención de solketal a partir de acetona y glicerina (**Figura 1**) tiene lugar en presencia de un catalizador ácido. En este trabajo se ha estudiado el proceso catalítico heterogéneo, utilizando resinas ácidas comerciales (Purolite ® CT-275) como agente catalizador. El objetivo del presente estudio es analizar el efecto de algunas de las impurezas presentes en la glicerina procedente de la transesterificación de aceites y grasas vegetales para la obtención de biodiesel (fatty acids methyl esters, FAME), cuya composición típica se muestra en la **Tabla 1**.

**Tabla 1-** Composición típica de glicerina procedente del proceso de transesterificación de aceites y grasas vegetales para la obtención de FAME.

	Glicerina	H <sub>2</sub> O	NaCl	Materia Orgánica No Glicerínica (MONG)
%(g/g)	75-80	~10	~10	~5

Se mostrarán los resultados obtenidos en reactores tipo Batch con diferentes concentraciones de las impurezas estudiadas. A partir de éstos, se ha realizado un test de estabilidad en continuo en un reactor tubular de lecho fijo a escala semipiloto en condiciones de reacción. Dichos resultados permiten obtener información acerca de las especificaciones necesarias de la glicerina como materia prima para la obtención de acetales a escala industrial.

## Agradecimientos

Cátedra CEPESA Energía.

## Midiendo la temperatura correcta en reactores de laboratorio

P11

V. Blay<sup>1</sup>, L. Bobadilla<sup>2</sup>, C. Martínez<sup>2</sup>, P. J. Miguel<sup>1</sup>, A. Corma<sup>2</sup>

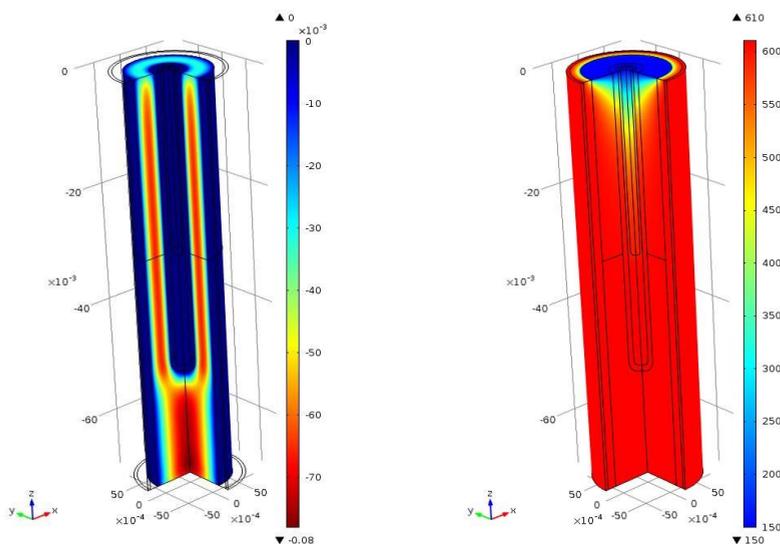
<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, 46100 Burjassot, España

<sup>2</sup>Instituto de Tecnología Química, Centro mixto CSIC-Universidad Politécnica de Valencia, 46022 Valencia, España  
[vblayr@itq.upv.es](mailto:vblayr@itq.upv.es)

La temperatura es uno de los parámetros más influyentes sobre la velocidad de reacción. A escala de laboratorio los termopares se suelen emplear dentro de una vaina o *thermowell* dentro del reactor. En este trabajo estudiamos la influencia del *thermowell* y termopar sobre la medida de la temperatura y comparamos ésta con la temperatura real del fluido, a la cual accedemos mediante dinámica de fluidos computacional (CFD) acoplada a los procesos de transferencia de calor por convección, conducción y radiación. Las simulaciones demuestran hasta qué punto son realmente fiables los perfiles de temperatura medidos en el laboratorio y nos permiten diseñar un *thermowell* optimizado para mediciones a alta temperatura y/o bajo gradientes de temperatura acusados.

Las simulaciones realizadas involucran resolver los balances de materia, energía y cantidad de movimiento en todos los puntos del reactor. Esto se consigue mediante el método de elementos finitos, lo que supone la resolución simultánea de miles de ecuaciones. Si el modelo empleado es suficientemente detallado, si se conocen las propiedades de los materiales y la variación de las mismas, y si las condiciones de contorno se imponen de manera que se ajusten al contorno real del sistema, es posible acceder a cualquier propiedad termodinámica, tal como se ilustra en la Figura 1 para la velocidad axial del fluido y la temperatura del sistema.

Hemos observado que termopares de mayor diámetro perjudican la calidad de la medida, lo que se debe en parte a efectos de auto-conducción en puntos del reactor con mayor gradiente térmico. Similarmente, los termopares de mayor diámetro perjudican el tiempo de respuesta del termómetro, lo que puede limitar la estabilidad de la temperatura alcanzable mediante un controlador. Además, hemos estudiado varias configuraciones de *thermowells* buscando aquella que ofrezca la medición de temperatura más próxima a la temperatura *bulk* real del fluido. Las simulaciones han involucrado materiales y geometrías disponibles comercialmente a bajo coste, haciendo que el diseño propuesto sea competitivo con otras soluciones empleadas actualmente.



**Figura 1.** Simulación CFD de la velocidad axial (izquierda, m/s) y temperatura (derecha, °C) en el reactor (profundidad de medida = 3 cm).

### Agradecimientos

Los autores agradecen a MINECO financiación a través del proyecto CTQ2015-70126-R. V. Blay agradece el apoyo de la Conselleria d'Educació de la Generalitat Valenciana.

## Fotorreducción de CO<sub>2</sub> por medio de catalizadores híbridos

**P. Reñones, F. Fresno, M. Liras, L. Collado, V. A. de la Peña O'Shea**

Unidad de procesos Fotoactivados Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935 Móstoles (Madrid)

[patricia.renones@imdea.org](mailto:patricia.renones@imdea.org)

### Introducción

La reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub>, utilizando agua como especie dadora de electrones (fotosíntesis artificial), es una alternativa prometedora para la reutilización del CO<sub>2</sub>, ya que puede ser llevada a cabo en condiciones suaves de presión y temperatura y empleando como fuente de energía renovable la energía solar. Con su uso a gran escala se podría estabilizar el CO<sub>2</sub> atmosférico y sus emisiones, utilizándolas para obtener compuestos energéticos como gas de síntesis, metano y metanol entre otros, fácilmente transportables y compatibles con las infraestructuras actuales.

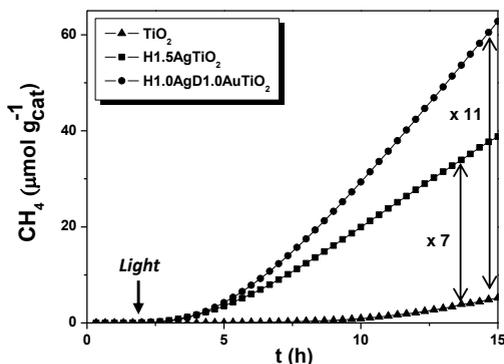
En este trabajo se han desarrollado diferentes estrategias y modificaciones de los fotocatalizadores para aumentar el rendimiento del proceso. Los fotocatalizadores empleados para la reducción de CO<sub>2</sub> pueden estar compuestos por semiconductores inorgánicos, polímeros orgánicos conductores y nanopartículas metálicas.

### Metodología Experimental

El semiconductor inorgánico seleccionado fue el TiO<sub>2</sub> (PC500, CrystalActiv). La incorporación de nanopartículas de metales (Au, Ag) se llevó a cabo por un método de deposición-precipitación. Además, se prepararon, sistemas híbridos TiO<sub>2</sub>/polímero conductor (PFO (9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diilo) o P3HT (poli (3-hexiltiofeno-2,5-diilo))). Para lograr una mayor comprensión de la estructura y el comportamiento de los catalizadores se han realizado diferentes análisis con técnicas de caracterización estructural, textural, morfológica y optoelectrónica. Las medidas de actividad se llevaron a cabo en un equipo de reacción en fase gas a escala de laboratorio, que trabaja en continuo a 2 atm y 50°C. El reactor está equipado con una ventana de vidrio que permite el paso de la luz UV, suministrada mediante 4 lámparas de 6 W. Para evaluar la composición a la salida del reactor se ha empleado un cromatógrafo de gases.

### Resultados

La fotorreducción de CO<sub>2</sub> sobre catalizadores de TiO<sub>2</sub> bajo luz UV conduce principalmente a la formación de CO y H<sub>2</sub>, con cantidades más pequeñas de metano y metanol y trazas de otros productos. Por otra parte, la inclusión de las nanopartículas metálicas (Ag, Au) favorece la producción de productos de mayor demanda electrónica, como el CH<sub>4</sub>, gracias a una disminución de la velocidad de recombinación e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup> debida al comportamiento de las nanopartículas metálicas como trampas de electrones. Este efecto es aún mayor cuando se utilizan combinaciones óptimas de ambos metales (Figura 1). Por otra parte, el uso de estos co-catalizadores incrementa la absorción de luz en el espectro visible debido al efecto de resonancia de plasmón superficial que poseen dando lugar a fotorreducción de CO<sub>2</sub> aunque con rendimientos menores. Por otra parte, la introducción de un polímero orgánico conductor mejora la separación de cargas y la absorción de la luz en el rango del visible, produciéndose una mejora en los procesos de hidrogenación y un cambio en la selectividad hacia productos de mayor demanda electrónica. Los resultados obtenidos indican que la reacción estudiada es sensible tanto a la morfología del catalizador empleado como a la presencia de un co-catalizador, así como de heterouniones con polímeros orgánicos, y que es posible modificar la selectividad mediante el uso de este tipo de materiales, dando lugar a un incremento en la producción de compuestos de mayor demanda electrónica.



**Figura 1.** Producción acumulada de CH<sub>4</sub> obtenida en la fotorreducción catalítica de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O bajo luz UV.

### Agradecimientos

Este trabajo ha recibido financiación a través de los proyectos HYMAP (ERC-CoG), MAD2D (Comunidad de Madrid, S2013/MIT-3007) y SolarFuel (MINECO, ENE2014-55071-JIN). F.F. agradece la concesión de una ayuda Amarout-II (MSCA-PEOPLE-COFUND).

## Formación de materiales nanocarbonosos mediante descomposición catalítica de metanosobre catalizadores Ni-Mo/CB

P13

**M. P. Tarifa, F. Cazaña, V. Sebastián, N. Latorre, E. Romeo**

Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). C/ Mariano Esquillor, s/n, Edificio I+D+i Campus Rio Ebro 50018 Zaragoza.

[ptarifa@unizar.es](mailto:ptarifa@unizar.es)

### Introducción

Los carburos basados en metales de transición presentan una actividad catalítica similar a catalizadores basados en metales nobles y, además, son más resistentes al envenenamiento por azufre. En este trabajo se presentan los resultados de crecimiento de material nanocarbonoso (MNCs) sobre un catalizador NiMo/carbón biomórfico debido a sus excelentes propiedades texturales. Este catalizador biomórfico fue preparado a partir de la descomposición térmica de la celulosa en atmósfera reductora.

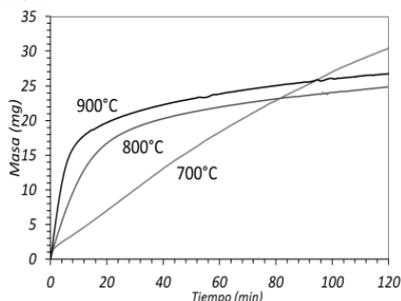
### Experimental

El catalizador de Ni(3,5%)-Mo(5,7%)/CB se preparó mediante el método de impregnación a humedad incipiente de la celulosa con una disolución acuosa de las sales metálicas. Posteriormente, esta celulosa se secó a 80°C durante 12h y, a continuación, se descompuso térmicamente a 900°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>). Por último, el catalizador se mantuvo en atmósfera inerte durante 2h.

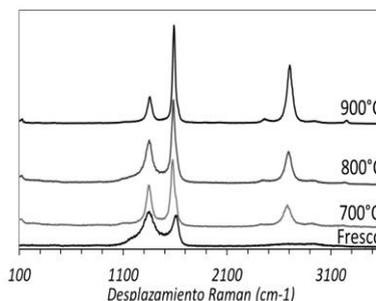
El crecimiento de los MNCs sobre el catalizador biomórfico se llevó a cabo en un sistema termogravimétrico bajo las siguientes condiciones experimentales: Temp. de reacción: 700-900°C Velocidad de calentamiento: 10°C/min, Relación CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>: 1/1, Flujo total: 700mL/min, Tiempo de reacción: 2horas.

### Resultados

Los resultados de adsorción de nitrógeno indican que el catalizador Ni-Mo/CB presenta un área BET de 286 m<sup>2</sup>/g y un porcentaje de microporosidad igual a un 50%. De los resultados de XRD se extrae que la muestra Ni-Mo/CB está formada por las especies δ-NiMo y Mo<sub>2</sub>C; mientras que, de los espectros de XPS se deduce que solamente una fracción de los átomos de Ni y de Mo más superficiales se encuentran en estado oxidado debido al método de preparación.



**Figura 1.** Masa de MNCs formados. Influencia de la temperatura de reacción.



**Figura 2.** Espectros Raman obtenidos de los catalizadores frescos y tras reacción.

En la figura 1 se muestra la evolución con el tiempo de la masa de MNCs depositados sobre el catalizador para las diferentes temperaturas estudiadas. Se observa que, al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad inicial de formación de MNCs. A su vez, este aumento de temperatura provoca un descenso más pronunciado en la velocidad residual de formación de MNCs con el tiempo debido a la desactivación sufrida por las nanopartículas metálicas por la presencia de carbón encapsulante. En la figura 2 se muestran los espectros Raman obtenidos de los catalizadores antes y después de la reacción de formación de MNCs. Los resultados Raman indican que al aumentar la temperatura de reacción la calidad del material nanocarbonoso obtenido es mayor. Así, para 700°C la relación I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> es igual a 0,32, lo que corresponde con un material formado principalmente por nanofibras de carbono y grafito. Por otro lado, la relación I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> obtenida para 900°C es igual a 0,60, lo que indica que la muestra está constituida principalmente por grafeno de pocas capas y grafito. Además, la relación I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> aumenta de 1,63 a 3,87 al variar la temperatura de 700 a 900 °C, lo que indica una disminución del número de defectos.

## Hydrogenación selectiva de CO<sub>2</sub> mediante catalizadores de níquel soportados sobre sepiolita natural

C. Cerdá-Moreno, A. Chica

Instituto de Tecnología Química. Av. de los Naranjos, s/n 46022, Valencia.

[cricermo@itq.upv.es](mailto:cricermo@itq.upv.es), [achica@itq.upv.es](mailto:achica@itq.upv.es)

### Introducción

La utilización de CO<sub>2</sub> como materia prima para obtener productos de interés se presenta como una posible estrategia para frenar el aumento de concentración de este gas de efecto invernadero en la atmósfera. En este sentido, una alternativa muy atractiva sería su hidrogenación selectiva para producir CH<sub>4</sub>. Este proceso, conocido como metanación o reacción de Sabatier (1), permite, utilizando hidrógeno generado a partir del exceso de energía de fuentes renovables, obtener de manera sostenible CH<sub>4</sub> a partir de CO<sub>2</sub>.



En el presente trabajo se compara la actividad catalítica de metanación de un catalizador basado en sepiolita natural promovida con Ni con uno de referencia disponible en bibliografía basado en Ni soportado sobre alúmina. Los resultados de caracterización de los materiales por diferentes técnicas han permitido relacionar su actividad catalítica con sus características físico-químicas más relevantes.

### Procedimiento experimental

La sepiolita natural utilizada como soporte ha sido proporcionada por la empresa Tolsa. La incorporación del Ni en sepiolita se llevó a cabo por precipitación, siguiendo la metodología descrita en bibliografía. El material catalítico se ha caracterizado por DRX, TPR y adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, en un rango de temperaturas entre 300 y 450°C, GHSV de 9000 h<sup>-1</sup>, presión atmosférica y una relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 4.

### Resultados y discusión

En la Figura 1 se compara la conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad a CH<sub>4</sub> obtenidos con el catalizador basado en sepiolita natural con el catalizador de referencia basado en alúmina. Como se puede ver el catalizador sepiolítico (Ni-Sep) presenta valores de conversión y selectividad a metano significativamente mayores que el catalizador de referencia (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los resultados de caracterización muestran que ambos catalizadores presentan áreas BET similares (139 y 143 m<sup>2</sup>/g, respectivamente). Sin embargo, el catalizador basado en sepiolita natural presenta un menor tamaño de las partículas de NiO (7 y 19 nm, respectivamente) y una temperatura de reducción más baja (400°C y 600°C, respectivamente). Estas diferencias podrían explicar los mejores resultados obtenidos en la metanación de CO<sub>2</sub> con el catalizador sepiolítico.

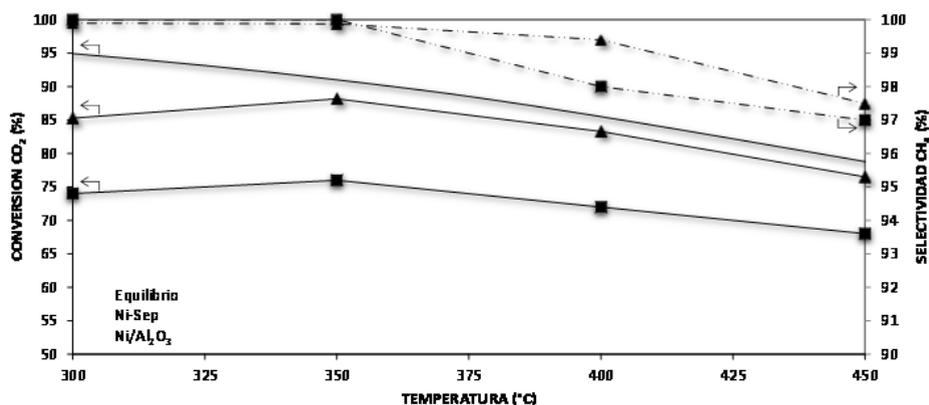


Figura 3. Conversión de CO<sub>2</sub> (línea continua) y selectividad a CH<sub>4</sub> (línea discontinua).

**Agradecimientos** C. Cerdá-Moreno agradece a MINECO la financiación a través del programa “Severo Ochoa” por la ayuda para contratos predoctorales Severo Ochoa para la formación de doctores (SVP-2014-068713).

## Estudio de la disposición del catalizador CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM5 para la síntesis directa de dimetiléter

P15

**I. Pérez-Miqueo<sup>1</sup>, O. Sanz<sup>1</sup>, M. Montes<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Depto. Química Aplicada, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Donostia-San Sebastián, España.

[inigo.perez@ehu.eus](mailto:inigo.perez@ehu.eus)

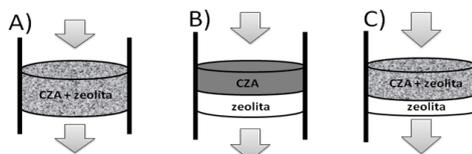
A lo largo de las últimas décadas se ha puesto de manifiesto el interés de llevar a cabo el proceso de síntesis de dimetiléter (DME) en una sola etapa a partir de gas de síntesis, deshidratando el metanol conforme se vaya produciendo en un mismo reactor, logrando un sistema más sencillo y económico, pero sobre todo, permite eliminar la limitación termodinámica del equilibrio de formación del metanol. La síntesis directa de DME (SDD) supone así el empleo de dos catalizadores en un mismo reactor, el catalizador para la síntesis de metanol y el catalizador ácido para la deshidratación de éste, donde el contacto de ambas fases jugará un papel importante en la reacción.

En este trabajo, se pretende estudiar el efecto que tiene en la SDD la disposición de ambas fases activas en un reactor de lecho fijo como paso previo a la posterior deposición de los catalizadores en sistemas estructurados. La estructuración del interior del reactor con la utilización de espumas y monolitos minimizaría las pérdidas de carga y mejoraría las propiedades térmicas del lecho. De esta forma se estudió el efecto que tiene en la SDD la disposición de ambos catalizadores en un reactor de lecho fijo, empleando como catalizador de síntesis de metanol un catalizador de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA) y una zeolita H-ZSM5 como catalizador ácido para deshidratar el metanol. En primer lugar, se realizó un estudio de los efectos de las condiciones de reacción, y posteriormente, en las condiciones seleccionadas, los dos catalizadores se colocaron en el lecho catalítico de diferentes formas (**Figura 1**), observando el efecto en la SDD la disposición de las dos fases que toman parte en la reacción. La síntesis directa de DME requiere de velocidades espaciales bajas para obtener elevadas conversiones. Así, se pudo comprobar que una velocidad espacial de 1,7 L<sub>syngas</sub>/g·h permitía una conversión elevada cercana al equilibrio. De la misma forma, la presión de trabajo afecta a la reacción, viéndose favorecida por el incremento de la misma como indica el principio de Le Châtelier. La composición de la alimentación también influye en el rendimiento de la reacción, viendo como la presencia de CO<sub>2</sub> reduce la actividad global de la reacción al desplazar el equilibrio de la misma en sentido desfavorable.

**Tabla 1- Resultados de actividad catalítica para la SDD a 260 °C, 50 bar y velocidad espacial de 1,7 L<sub>syngas</sub>/g·h para las diferentes disposiciones de lecho**

Ref.	X <sub>co</sub> (%)	Selectividad (%)			
		DME	MetOH	CO <sub>2</sub>	Resto*
A	90,3	66,5	2,6	29,6	1,3
B	55,5	60,0	2,7	30,3	7,0
C	93,0	67,3	3,2	26,5	3,0

\*Hidrocarburos (C1+) y alcoholes (C2+)



**Figura 1- Esquema de las diferentes disposiciones de las dos fases catalíticas en la SDD en relación CZA:zeolita de 2:1 (A) Mezcla física de las dos fases, (B) Lecho del catalizador CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arriba y lecho de H-ZSM5 abajo (C) Lecho de mezcla física de las dos fases arriba (relación 2:0,5) y lecho de H-ZSM5 abajo**

Finalmente, los resultados de las diferentes disposiciones de las fases (**Tabla 1**) mostraron en primer lugar, que colocar las dos fases de forma separada en el mismo reactor (**Figura 1 – B**) presenta una menor conversión a CO que cuando las dos fases son mezcladas entre sí (**Figura 1 – A y C**). Ese mayor contacto entre los dos catalizadores favorece más el desplazamiento del equilibrio de la síntesis de metanol al localizarse más próximos entre sí, deshidratando el metanol a DME conforme se va generando, mientras que al colocar los dos catalizadores por separado, solo existe una zona de contacto entre ambos (intersección entre las dos capas), no permitiendo la sinergia adecuada de la reacción. Por otro lado, colocar la mitad de la zeolita empleada en una capa final tras un lecho de mezcla física de las dos fases (**Figura 1 – C**) muestra una actividad catalítica similar. En este caso, se pudo concluir que la disposición geométrica de ambos no es tan diferente como para observar cambios en los resultados.

**Agradecimientos** Los autores agradecen el apoyo financiero del Mineco (Proyectos ENE2012-37431-C03 y ENE2015-66975-C3). IPM agradece al Gobierno Vasco por su contrato de formación de personal investigador no doctor (PRE\_2015\_2\_0025).

## P16 Hidrodesoxigenación catalítica (HDO) de guayacol sobre catalizadores de Ni<sub>2</sub>P soportado sobre zeolitas de distinta dimensionalidad

S. Gutiérrez<sup>1</sup>, A. Berenguer<sup>1</sup>, I. Moreno<sup>1,2</sup>, J.M. Coronado<sup>1</sup>, P. Pizarro<sup>1,2</sup>, C. Ochoa-Hernández<sup>3</sup>, J. Čejka<sup>3</sup>, D.P. Serrano<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, Móstoles, Madrid, España.

<sup>2</sup>Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, España

<sup>3</sup>J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., 182 23, Prague 8, Czech Republic

[santiago.gutierrez@imdea.org](mailto:santiago.gutierrez@imdea.org)

Según la estrategia Europa 2020, a partir de este año, será requisito indispensable una contribución de un 10% de energías renovables al sector transporte, apoyado principalmente en la utilización de biocombustibles. En este ámbito adquieren gran importancia los biocombustibles de 2ª generación, pues provienen de cultivos y residuos lignocelulósicos que no compiten con la alimentación. Uno de los procesos más prometedores para la obtención de este tipo de biocombustibles es la pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica. Sin embargo, los bio-oils obtenidos mediante este tratamiento térmico poseen un elevado contenido en oxígeno (20-40%), alta corrosividad y una elevada viscosidad. En este contexto, la reacción de hidrodesoxigenación catalítica (HDO) es uno de las rutas más relevantes para la mejora de las propiedades de los bio-oils, pues permite la eliminación del oxígeno, en forma de agua, usando elevadas presiones de hidrógeno y temperaturas moderadas. Dentro de los catalizadores estudiados para HDO, los basados en fosfuros de metales de transición soportados han permitido obtener resultados muy prometedores.

En el presente trabajo, se investiga el comportamiento catalítico en HDO de una serie de sistemas zeolíticos con diferentes propiedades fisicoquímicas y estructurales impregnados con fosfuro de níquel. Los soportes utilizados fueron L-ZSM-5 (laminar), PI-ZSM-5 (pilareada), n-ZSM-5 (nanocrystalina), h-ZSM-5 (jerarquizada) y MCM-22 (laminar). La carga del fosfuro metálico se realizó mediante impregnación húmeda, empleando sales de níquel y fósforo como precursores, con una relación Ni/P = 1, para obtener contenido final del 10% p/p. Posteriormente, las muestras fueron calcinadas a 500°C y reducidas a 650°C utilizando H<sub>2</sub> como agente reductor. Los materiales fueron caracterizados mediante fisiorción de Ar, difracción de rayos X (DRX), análisis elemental (ICP-AOS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y reducción térmica programada (TPR) con H<sub>2</sub>. La actividad catalítica de estos sistemas fue evaluada en la reacción de HDO de guayacol utilizando un reactor autoclave discontinuo trabajando a una presión de 40 bar de H<sub>2</sub> y una temperatura de 260 °C.

Los resultados catalíticos (Figura 1) muestran una mayoreficiencia en la reacción de HDO de guayacol de los soportes n-ZSM-5 y h-ZSM-5, obteniendo en conversiones superiores al 80% y grados de HDO cercanos al 100%. El resto de soportes, presentan conversiones inferiores al 70%, posiblemente provocado por una modificación de la estructura laminar (MCM-22 y L-ZSM-5) y pilareada (PI-ZSM-5) que presentan estos materiales, debido al proceso de impregnación y activación del Ni<sub>2</sub>P.

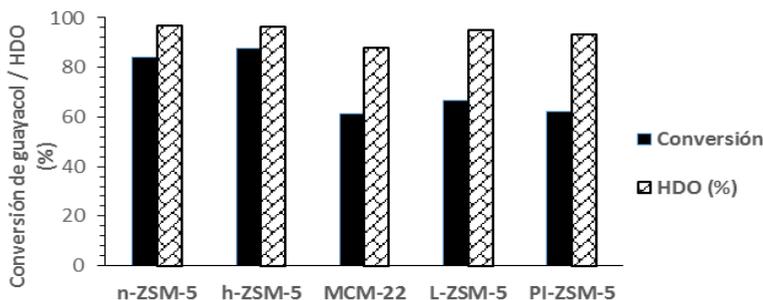


Figura 1. Conversión de guayacol y HDO (%)

**Agradecimientos** Los autores agradecen al “Ministerio de Economía y Competitividad” y al “Gobierno Regional de la Comunidad de Madrid” la financiación recibida en los proyectos CATPLASBIO (CTQ2014-60209-R) y RESTOENE2 (S2013/MAE-2882).

## Efecto de la zeolita MCM-22 en la pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica

P17

S. Jiménez<sup>1</sup>, C. Ochoa-Hernandez<sup>2</sup>, J. Feroso<sup>1</sup>, Juan M. Coronado<sup>1</sup>, P. Pizarro<sup>1</sup>, J. Čejka<sup>2</sup>, D.P. Serrano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía, 28935, Móstoles, Madrid, España.

<sup>2</sup> Instituto J. Heyrovský de Química Física, Academia de Ciencias de la República Checa, 182 23, Praga 8, República Checa.

[Sergio.jimenez@imdea.org](mailto:Sergio.jimenez@imdea.org)

La pirólisis de biomasa lignocelulósica se presenta como una prometedora alternativa para la producción de biocombustibles líquidos de segunda generación. Como resultado de esta reacción se producen tres fracciones: una gaseosa, otra sólida denominada “char” y una líquida que es el producto deseado, denominado bio-oil. Sin embargo, este bio-oil está lejos de ser apto como carburante para automoción, debido a su alto contenido en oxígeno, pH ácido, alta viscosidad y baja estabilidad química. Mediante la adición de un catalizador heterogéneo al proceso (pirólisis catalítica) pueden promoverse reacciones secundarias (craqueo, desoxigenación, oligomerización, etc.) de los vapores de pirólisis provocando un aumento notable de calidad del combustible.

El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento catalítico de la zeolita MCM-22 en la reacción de pirólisis de biomasa lignocelulósica, prestando atención al efecto de sus propiedades ácidas, para lo que se ha sintetizado con diferentes relaciones molares Si/Al (20 y 40). La calidad del bio-oil obtenido se ha analizado en términos de rendimiento energético, grado de desoxigenación y composición molecular.

Las reacciones de pirólisis catalíticas se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo descendente, dividido en 2 zonas. En la primera zona se realiza la pirólisis térmica de la biomasa a 550°C. Los vapores de pirólisis generados entran entonces a la segunda zona, donde se ubica el lecho catalítico. Se han realizado reacciones a dos temperaturas diferentes en la zona catalítica: 400 y 450 °C. La biomasa lignocelulósica empleada ha sido paja de trigo, a la cual se le ha aplicado un tratamiento ácido previo para eliminar metales que reducen la cantidad de bio-oil producido.

Las propiedades físico-químicas de los catalizadores se resumen en la Tabla 1. De la misma se concluye que la adición de aluminio mejora la superficie BET y volumen de poros del catalizador, lo que se atribuye a una mayor calidad estructural de la zeolita provocada por una mejor distribución de los centros de formación de cristales durante la etapa de nucleación. Por otro lado la incorporación de aluminio a la zeolita, genera un aumento global de la acidez, incremento que se debe en gran medida a una acidez débil tipo Brønsted.

**Tabla 1-Propiedades físico-químicas de las diferentes muestras de MCM-22.**

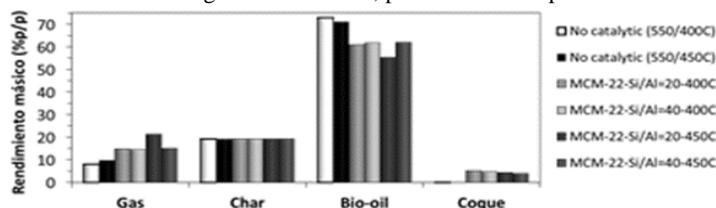
Catalizador	Si/Al <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>MICRO</sub> <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	<sup>e</sup> C <sub>L</sub> (mmol/g)	<sup>f</sup> C <sub>B</sub> (mmol/g)
MCM-22 (Si/Al=20)	19.4	443	0.538	0.206	0.182	0.385
MCM-22 (Si/Al=40)	40.0	321	0.324	0.156	0.062	0.185

<sup>a</sup> Medidas con ICP-OES; <sup>b</sup> Área BET; <sup>c</sup> V<sub>T</sub> a P/P<sub>0</sub> = 0.985; <sup>d</sup> V<sub>MICRO</sub> medido con DFT; <sup>e</sup> Concentración de centros Lewis; <sup>f</sup> Concentración de centros Brønsted

Como resultado de los diferentes test realizados, se han podido observar los siguientes efectos:

El empleo de una zeolita ácida mejora la calidad del bio-oil dado que se disminuye la concentración de oxígeno en el mismo. Pero al mismo tiempo se reduce la cantidad de bio-oil producido. Este efecto se ve intensificado cuanto mayor es la acidez de la zeolita.

Aumentar la temperatura del lecho catalítico de 400°C a 450°C genera un efecto positivo, dado que disminuye la concentración de oxígeno en el bio-oil, permaneciendo aproximadamente constante la cantidad de bio-oil generado.



**Figura 4. Rendimiento máximo (%p/p) respecto de la biomasa alimentada**

**Agradecimientos:** Este trabajo ha recibido soporte financiero a través del Proyecto Europeo CASCATBEL

# P18 Transformaciones catalíticas de compuestos oxigenados presentes en efluentes acuosos derivados de la biomasa en productos de interés

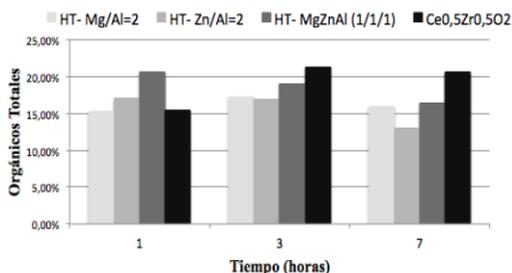
**A. Fernández-Arroyo Naranjo<sup>1</sup>, M. E. Domine<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Universidad Politécnica de Valencia. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avda. de los Naranjos s/n 46022, Valencia  
[alfernan@upvnet.upv.es](mailto:alfernan@upvnet.upv.es)

Los bio-líquidos, obtenidos mediante pirolisis rápida de biomasa de tipo lignocelulósica, son mezclas complejas conteniendo agua y diferentes compuestos orgánicos oxigenados en distintas proporciones, que se caracterizan por su gran reactividad, lo que dificulta su almacenamiento y uso directo. Por tanto, es necesaria una etapa de mejora (“upgrading”), que puede incluir una separación líquido-líquido mediante la adición de agua. Tras ese proceso, se obtienen: i) una fase orgánica de interés para su posterior uso como combustible; y ii) una fracción acuosa que contiene compuestos oxigenados ligeros (principalmente ácido acético) que no están siendo aprovechados y constituyen corrientes residuales en las bio-refinerías. El objetivo de este estudio es la preparación de catalizadores heterogéneos multifuncionales y su uso en la transformación de estos compuestos oxigenados (en su mayoría de cadena corta <C5, con poco valor añadido y presentes en fracciones acuosas) en mezclas de hidrocarburos de cadena larga y compuestos aromáticos de utilidad como componentes y/o aditivos en combustibles líquidos de automoción. El proceso tiene lugar a través de la formación de enlaces C-Cen una sola etapa y mediante reacciones consecutivas de condensación, cetonización y alquilación con alcoholes.

Los experimentos de actividad catalítica se llevaron a cabo en fase líquida utilizando reactores de tipo autoclave, a 220°C y 13 bares de presión de N<sub>2</sub>; empleando una mezcla acuosa (30% H<sub>2</sub>O) representativa de un efluente de bio-refinería conteniendo ácido acético, propanal, acetol y etanol. Se ha estudiado la actividad de diferentes catalizadores basados en materiales tipo hidrotalcita (Mg/Al y Zn/Al) en comparación con un óxido mixto de Ce/Zr (catalizador de referencia). En general, se han observado altas conversiones de acetol (100%) y propanal (85-92%). Asimismo, se observa una conversión de etanol del 50-60%, mientras que el ácido acético es menos reactivo (conversiones del 20-45%). El rendimiento a productos orgánicos en el rango C5-C10+ es del 15-21%, separándose éstos instantáneamente del agua y los reactivos sin reaccionar en la mezcla final, lo cual facilita su aislamiento y posterior aprovechamiento.

Se ha comprobado la importancia del carácter multifuncional de los catalizadores debido a la presencia de sitios ácidos/básicos de tipo Lewis. Al aumentar la proporción M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> mejora la conversión de ácido acético y propanal, alcanzando resultados similares en tiempos de reacción más cortos. Debido a que las reacciones de condensación se producen de manera consecutiva, es imprescindible optimizar el tiempo de reacción para maximizar los productos orgánicos en la mezcla final. Tras el estudio, se concluye que el catalizador HT-MgZnAl (1/1/1) tiene la composición óptima y consigue los mejores resultados (Figura 1). Este material muestra además, tras 1 hora de reacción, mejores resultados que el catalizador Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (Tabla 1), utilizando una mezcla modelo con un 30% de H<sub>2</sub>O y otra con un mayor contenido de agua (60% de H<sub>2</sub>O). Adicionalmente, se han llevado a cabo estudios utilizando mezclas modelos más complejas incluyendo componentes más pesados como furfural, ácido levulínico o guaiacol.



**Figura 5-** Rendimiento a Orgánicos Totales.

**Tabla 3-** Comparación de HT-MgZnAl vs Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>

Catalizador		HT-MgZnAl (1/1/1)		Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	
% H <sub>2</sub> O		30	60	30	60
Conversión (%)	A. Acético	41,9	22,6	14,8	0,0
	Propanal	85,9	88,5	63,5	33,1
	Etanol	33,5	31,8	39,0	16,3
	Acetol	100,0	100,0	82,0	33,2
Orgánicos (%)	C5-C8	14,0	6,2	10,2	2,2
	C9 a C10	6,6	4,0	5,3	1,0
	Totales	20,6	10,2	15,5	3,2

## Agradecimientos

Los autores agradecen al MICINN (Proy. CTQ2015-67592) por la financiación recibida. A.F-A.N. agradece al Programa Internacional de Doctorado de la Fundación La Caixa-Severo Ochoa por el contrato pre-doctoral.

## Pirólisis rápida catalítica de astillas de eucalipto sobre catalizadores de ZnO soportado sobre ZSM-5 de porosidad jerarquizada

P19

**H. Hernando<sup>1</sup>, J. Feroso<sup>1</sup>, P. Jana<sup>1</sup>, I. Moreno<sup>1,2</sup>, P. Pizarro<sup>1,2</sup>, J. M. Coronado<sup>1</sup>, D. P. Serrano<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto Imdea Energía, 28935, Móstoles, Madrid, España.

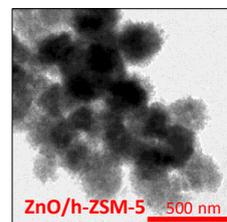
<sup>2</sup> Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, 28933, Móstoles, Madrid, España. [hector.hernando@imdea.org](mailto:hector.hernando@imdea.org)

Los residuos procedentes de biomasa lignocelulósica ofrecen un gran potencial como fuente renovable para producir biocombustibles. Dentro de los procesos termoquímicos que permiten ésta transformación destaca la pirólisis rápida, que implica la descomposición térmica de la biomasa a altas temperaturas en atmósfera inerte y tiempos de residencia cortos, dando como producto principal *bio-oil*, un líquido a temperatura ambiente que presenta ventajas respecto a la biomasa en cuanto a densidad energética, almacenamiento y transporte. Sin embargo, éste *bio-oil* está lejos de ser adecuado para su empleo en automoción, debido a su alto contenido en oxígeno, pH ácido, alta viscosidad y baja estabilidad química. La incorporación de un catalizador heterogéneo ácido al proceso de pirólisis promueve una serie de reacciones secundarias in situ de los vapores de pirólisis, que pueden dar lugar a una desoxigenación parcial y un aumento notable de calidad del combustible. En este trabajo se presentan las propiedades y los resultados de actividad catalítica en la reacción de pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica de catalizadores basados en ZnO soportados sobre zeolita ZSM-5 de porosidad jerarquizada. La síntesis de la zeolita de porosidad jerarquizada h-ZSM-5 se ha realizado mediante la perturbación del crecimiento de los cristales mediante silanización de los núcleos zeolíticos. Dichos materiales se caracterizan por presentar una distribución porosa bimodal en el rango de los micro-mesoporos. Posteriormente, se ha depositado sobre la zeolita ZnO en proporción 10 %p/p mediante impregnación etélica húmeda de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Las muestras se caracterizaron por ICP-OES, DRX, fisiorción de Ar, TEM y TPD de  $NH_3$ . Para evaluar su actividad catalítica se ha utilizado un reactor discontinuo de lecho fijo a 500 °C, usando astillas de eucalipto como biomasa de partida. Las propiedades físico-químicas de los catalizadores se resumen en la Tabla 1. Se observa que la adición del ZnO disminuye la superficie mesoporosa de catalizador, debido a la menor contribución en área del mismo y a un posible bloqueo de poros. Los ensayos de TPD muestran un aumento de la acidez global, incrementándose en gran medida una acidez débil tipo Lewis y disminuyendo la de Brønsted, sugiriendo que estos últimos centros son el punto de anclaje del óxido. La Figura 1 muestra imágenes de TEM, en la que no se detectan partículas de ZnO, indicando una buena dispersión del óxido.

**Tabla 1-Propiedades físico-químicas de los catalizadores estudiados.**

Catalizador	Si/Al <sup>a</sup>	Carga óxido (p/p%) <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>Meso+EXT</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>Micro</sub> <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Acidez total <sup>d</sup> (mmol <sub>NH<sub>3</sub></sub> /g)
h-ZSM-5	47	-	557	295	262	0.360
ZnO/h-ZSM-5	-	9.7	398	174	224	0.704

<sup>a</sup> Medidas con ICP-OES; <sup>b</sup> Área BET; <sup>c</sup> Superficie microporosa medida con NL-DFT; <sup>d</sup> TPD de NH<sub>3</sub>



**Figura 1-Análisis TEM.**

Los ensayos de actividad catalítica muestran que el empleo del catalizador ZnO/h-ZSM-5 produce un aumento significativo en la producción de gases en comparación con la pirólisis térmica, fundamentalmente CO y CO<sub>2</sub>, eliminando un 5.6 y un 10.2 %p/p más de oxígeno procedente de la biomasa respectivamente por estas vías. Adicionalmente aumenta un 3.5 %p/p la deshidratación respecto a la no catalítica. Todo ello contribuye a la producción de un bio-oil mejorado con un 8.9 %p/p menos de oxígeno. La producción de char permanece prácticamente invariable en todos los casos, en ~30 %p/p debido a que su formación se produce en una etapa térmica anterior a la catalítica. Se observa también la aparición de coque sobre el catalizador debido a reacciones de polimerización, fracción que representa el 2-3 %p/p de la biomasa inicial. Se concluye que la adición de ZnO/h-ZSM-5 mejora por tanto notablemente la calidad del bio-oil en composición molecular, contenido en oxígeno y poder calorífico. **Agradecimientos** – Los autores agradecen en apoyo económico del Séptimo Programa Marco (FP7/ 2007-2013) de la Unión Europea, bajo el acuerdo de subvención n°604307.

# P20 Comparación de los procesos de pirólisis y gasificación de biomasa de origen animal vía catalítica y no catalítica

**M. Fernandez-Lopez, M. Puig-Gamero, J.L. Valverde y L. Sánchez-Silva<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela; 13071 Ciudad Real, España.  
[maria.fernandez@uclm.es](mailto:maria.fernandez@uclm.es)

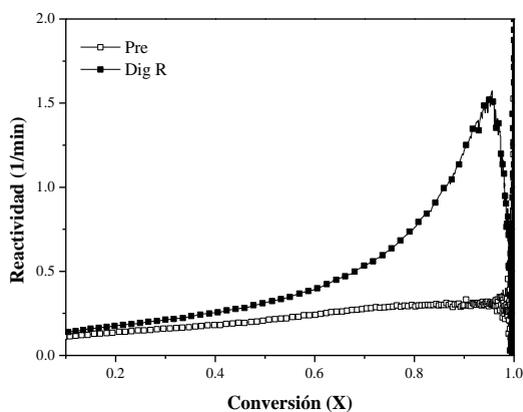
Debido al crecimiento exponencial de la población mundial y a los problemas medioambientales derivados del uso masivo de combustibles fósiles, las energías renovables son una excelente alternativa al uso del petróleo, carbón y gas natural. Dentro de las energías renovables, cabe destacar el uso de la biomasa como materia prima para la obtención de energía y de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos. La presente contribución, se orienta al aprovechamiento energético de biomasa mediante los procesos termoquímicos de pirólisis y gasificación, vía catalítica y no catalítica. Entre los diferentes tipos de biomasa, se seleccionaron dos biomásas residuales de origen animal, siendo éstas purines antes (muestra Pre) y después (muestra Dig R) de un proceso biológico como es la digestión anaerobia.

Para la mejora de los procesos termoquímicos, resulta indispensable el uso de nuevas tecnologías que proporcionen mayor información sobre los fenómenos que experimenta la biomasa durante su conversión termoquímica. Por este motivo, el estudio de los procesos de pirólisis y gasificación de los residuos de origen animal se llevó a cabo mediante la técnica experimental de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas (TGA-MS); siendo esta herramienta la única capaz de detectar en tiempo real los compuestos que se generan y/o desprenden durante los procesos termoquímicos de conversión de biomasa. En base a estudios previos, las cenizas resultantes de los procesos de pirólisis y gasificación de biomasa, contienen metales como K y Ca, que poseen un efecto autocatalítico aumentando la reactividad de la biomasa a elevadas conversiones, tal y como se puede apreciar en la Figura 1. Por tanto, en este trabajo se propone el uso de estas cenizas como catalizador durante los procesos de pirólisis y gasificación para investigar la influencia de los metales presentes en dichas cenizas sobre la conversión térmica de la biomasa. Por otro lado, se estudió la influencia de la adición de  $K_2CO_3$  y  $CaCO_3$  como catalizadores durante los procesos de pirólisis y gasificación, sobre los gases de interés generados, como  $H_2$  y  $CO$ , y sobre la velocidad de conversión de la biomasa.

**Tabla 1-** Caracterización de las cenizas de las muestras Pre y Dig R.

Muestra	Cenizas (%)*	K (ppm)**	Ca (ppm)**
Pre	20,78	8793	28322
Dig R	28,09	12695	36060

\*Análisis inmediato; \*\*Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES).



**Figura 1-** Reactividad frente a conversión de las muestras Pre y Dig R.

**Agradecimientos** – Se agradece a la Universidad de Castilla-La Mancha por la beca predoctoral de Plan Propio de la UCLM.

## Reformado catalítico seco de biogás en reactores de lecho fluidizado: intensificación del proceso

P21

**P.Ugarte, P.Durán, J.Lasobras, J.Herguido, M.Menéndez**

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG);

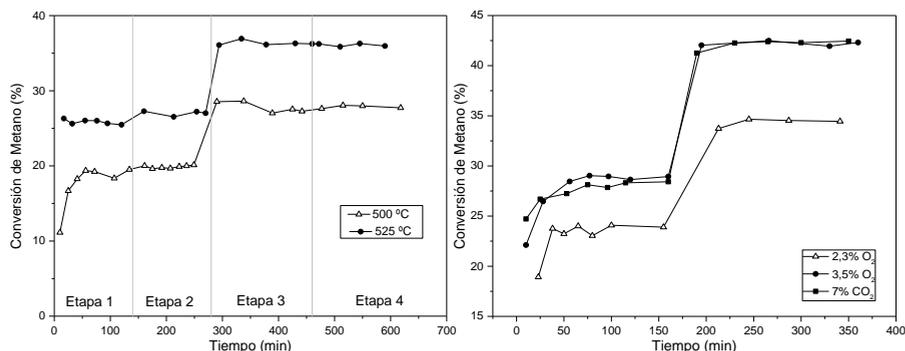
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Mariano Esquillor s/n, Ed. "I+D"; 50018 Zaragoza, España.

[pugarte@unizar.es](mailto:pugarte@unizar.es)

**Introducción** Este proyecto aborda el uso de una fuente energética no fósil y de carácter renovable como es el biogás para la producción de hidrógeno, utilizable como vector energético. Se enmarca en el reto global del abastecimiento sostenible y respetuoso con el medio ambiente, además de contribuir a la eliminación controlada de residuos mayormente de carácter antropogénico. En este trabajo, se combinan procesos de reacción catalítica + separación + regeneración del catalizador en un único reactor; gracias a la utilización de reactores de lecho fluidizado de dos zonas y de membranas permeoselectivas (RLFDZ+MB) al  $H_2$ .

**Experimental** Se han sintetizado cuatro catalizadores soportados en  $Al_2O_3$ , cambiando la carga activa del metal: Ni (5 % wt.), Ni (10 % wt.), Ni+Ce (5+10 % wt.), Ni+Co (5+10 % wt.). Todos ellos se han preparado por el método de impregnación a humedad incipiente y se han caracterizados mediante XRD, XRF y área BET. Los experimentos realizados se han clasificado en función del tipo de reactor utilizado. Primero, un estudio de catalizadores en una configuración de lecho fluidizado convencional (15 g catalizador,  $u_r=2u_{mf}$ ). En una segunda fase se introdujeron en el reactor membranas de Pd/Ag para separar hidrógeno. Para finalizar, se hicieron experimentos con el RLFDZ y con membranas (30 g catalizador,  $u_r=3u_{mf}$  parte superior;  $u_r=1,2u_{mf}$  parte inferior). La presión parcial del biogás se varía pero manteniendo siempre la proporción  $CH_4:CO_2$  en 1:1.

**Resultados** Los experimentos realizados para el RLFDZ+MB son los más representativos de este trabajo. En la Figura 1 se puede ver un experimento realizado con el catalizador Ni+Ce (5+10 % wt.), estando dividido en 4 etapas. En la Etapa 1 se opera en RLF, en la Etapa 2 se cambia a reactor de dos zonas (RLFDZ) y se usa  $CO_2$  como regenerante. En la Etapa 3 se extrae hidrógeno por las membranas (RLFDZ+MB) y en la última manteniendo la configuración anterior (RLFDZ+MB) se cambia el regenerante a  $O_2$ . A partir de la Etapa 2 se aprecia un aumento de conversión al extraer hidrógeno por el desplazamiento del equilibrio. También se observa que, independientemente del regenerante la conversión es la misma (Etapas 3 y 4). Esto llevó a realizar experimentos con ambos regenerantes en distintas proporciones (véase Figura 2). Se observa que el menor de los porcentajes de  $O_2$  representados, no regenera lo suficiente ya que, al aumentar su proporción, aumenta la conversión. El uso de  $CO_2$  como regenerante, en una proporción que equipare el poder oxidante del  $O_2$  (el doble del  $CO_2$ ) muestra que el sistema se comporta igual que para el caso de un 3,4% de oxígeno. Por lo tanto, se puede confirmar que el  $CO_2$  puede utilizarse como agente regenerante para este proceso. La intensificación alcanzada permite aumentar la conversión de  $CH_4$  y  $CO_2$  y los ratios  $H_2/CO$  en productos mejoran ampliamente los de bibliografía.



**Figura 1.** Evolución de la conversión de  $CH_4$  para los experimentos de 4 etapas RLFDZ+MB

**Agradecimientos** Al MINECO (ENE2013-44350-R). P. Ugarte a la SECAT por la beca de TFM en el área de catálisis.

# P22 Estudio de catalizadores nanoestructurados de óxido de cerio soportados sobre óxido de magnesio con bajo contenido en lantánido en la reacción de oxidación de metano

**J. J. Sánchez, M.P.Yeste, M. Tinoco, A.B. Hungría, J.J. Calvino**

*Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, Puerto Real, España*

[juanjose.sanchezgil@uca.es](mailto:juanjose.sanchezgil@uca.es)

La producción de energía a través de la oxidación de metano, ha atraído recientemente un creciente interés, utilizándose tanto para uso doméstico como para uso industrial. 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. Sin embargo, el CeO<sub>2</sub> presenta una baja estabilidad térmica, sufriendo fenómenos de sinterización, de forma que cuando se calienta a altas temperaturas pierde en gran medida su superficie. En relación a esto, la utilización de óxidos mixtos ofrece no sólo una oportunidad para mejorar la estabilidad textural, sino también para generar nuevos compuestos estables que conducen a propiedades físicas y químicas totalmente diferentes. No obstante, diversos informes recientes apuntan a la necesidad de reducir la cantidad de estos lantánidos en los catalizadores. En una estrategia dirigida a optimizar dicha cantidad de lantánido, y evitar el problema de la sinterización, preparamos catalizadores con bajo contenido en lantánido (3-6% molar) soportados sobre un segundo óxido. Como soporte se seleccionó el MgO, por su alta estabilidad textural y por su capacidad para limitar la sinterización.

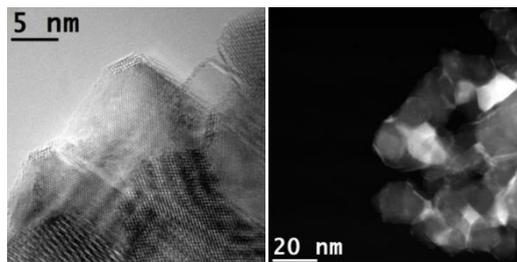
En el presente trabajo se prepararon fases soportadas de CeO<sub>2</sub> puro y de TbO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> por impregnación a humedad incipiente y oxidación a temperatura suave. Las técnicas (S)TEM confirmaron la presencia de átomos aislados y pequeñas nanopartículas del óxido soportado, lo que indica una alta dispersión sobre el soporte seleccionado. Con el objetivo de estudiar la estabilidad frente a la sinterización de la fase soportada, se redujeron los catalizadores a 950°C y se oxidaron posteriormente a 500°C (muestras a las que denominaremos SRMO por Severe Reduction-Mild Oxidation). Sorprendentemente, los análisis (S)TEM mostraron un comportamiento similar en ambos catalizadores, con aumento significativo en la cantidad de átomos aislados sobre el óxido de magnesio, así como la aparición de otras nanoestructuras altamente dispersas, en concreto capas bidimensionales extensas de espesor subnanométrico,

### Figura 1.

Para estudiar el comportamiento catalítico en la reacción de oxidación de metano y su relación con las especies existentes, los distintos catalizadores, que fueron previamente tratados en atmósfera oxidante (5% O<sub>2</sub>/He) hasta 500°C, se sometieron a un test catalítico en una mezcla de reacción 2.5% CH<sub>4</sub> y 6% O<sub>2</sub> en He hasta una temperatura final de 850°C. La **Tabla 1** muestra los valores de temperaturas de ignición para diversos grados de conversión de metano (10%, 50% y 90%).

**Tabla 1**-Estudios del comportamiento catalítico de los catalizadores en la reacción de oxidación de metano.

Catalizador	T10(°C)	T50(°C)	T90(°C)
CeO <sub>2</sub> /MgO	560	646	746
CeTb/MgO	486	586	696
SRMO CeO <sub>2</sub> /MgO	606	752	826
SRMO CeTb/MgO	528	615	697



**Figura 1**-Imágenes HREM y HAADF-STEM del catalizador SRMO CeTb/MgO

El análisis de estos datos pone de manifiesto dos cuestiones: (1) La incorporación del segundo lantánido, Tb, a la formulación del catalizador mejora su actividad, registrándose diferencias en las temperaturas de ignición entre 70 y 50 grados en el caso de los catalizadores frescos; (2) La adición de Tb aumenta significativamente la estabilidad del catalizador frente a tratamientos térmicos a alta temperatura. En efecto, las diferencias en temperaturas de ignición se incrementan hasta 130°C tras el tratamiento SRMO.

# Deshidroxilación de fenol asistida por isopropanol sobre níquel raney y zeolita beta

P23

A.M. García-Minguillán<sup>1</sup>, L.Briones<sup>1</sup>, J.A. Botas<sup>1</sup>, J.M. Escola<sup>1</sup>, D.P. Serrano<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, C/Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid.

<sup>2</sup> IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra, 3, 28935, Móstoles, Madrid.

[alba.garciaminguillan@urjc.es](mailto:alba.garciaminguillan@urjc.es)

La biomasa lignocelulósica es un recurso energético renovable, abundante y barato, así como una fuente potencial de combustibles y productos químicos. Aunque la pirólisis de biomasa es un proceso estudiado desde hace décadas, su aplicación industrial se ha visto limitada por la compleja composición de los aceites obtenidos y su elevado contenido en oxígeno (35-40 %) y agua (20 %), por lo que la mejora de las propiedades de los bio-oils requiere reducir su contenido en oxígeno. En este sentido, uno de los mayores obstáculos es la deshidroxilación directa de los compuestos fenólicos derivados de la lignina, por el elevado valor de la entalpía de disociación del enlace arilo-OH (465 kJ mol<sup>-1</sup>). Además, esta disociación se realiza tradicionalmente en presencia de H<sub>2</sub> gaseoso, lo que encarece y dificulta el tratamiento.

Recientemente, Wang y Rinaldi (Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 11499) han propuesto un proceso a temperatura moderada (~ 150 °C) y en atmósfera inerte para la transformación de fenol en benceno utilizando isopropanol como donante de hidrógeno. En la Figura 1 se indican las reacciones que tienen lugar según los autores: i) hidrogenación de fenol a ciclohexanol; ii) deshidratación de ciclohexanol a ciclohexeno; iii) deshidrogenación de ciclohexeno a benceno. Este esquema de reacciones requiere la presencia de dos tipos de catalizadores: uno con función hidro/deshidrogenante (Ni Raney) y otro con propiedades ácidas (zeolita Beta). Validar este proceso en una variedad de condiciones es el primer paso para su posterior aplicación en la valorización de bio-oils de origen lignocelulósico.

En este trabajo se profundiza en el papel de cada uno de los catalizadores en la transformación de fenol (2 mmol) con isopropanol (relación molar = 1,5) a 150 °C durante 4 horas. Para ello, se ha mantenido constante la cantidad de Ni Raney (0,5 g, Aldrich) y se ha modificado la cantidad de zeolita Beta (Si/Al = 12,5, Zeolyst) en un intervalo de relaciones molares Ni/centros ácidos (Ni/CA) entre 40 y 320. El análisis de los productos de reacción mediante cromatografía gaseosa ha permitido su identificación en un GC-MS Bruker SCION 436-GC y su cuantificación en un GC Bruker SCION 456-GC con un detector FID. La Figura 2 muestra los rendimientos a los principales productos de reacción obtenidos al modificar la relación Ni Raney / Beta. Cuando el número de centros metálicos es muy superior al de centros ácidos (Ni/CA = 320) la única reacción que se produce de manera apreciable es la reacción i). Sin embargo, al empezar a aumentar la cantidad de centros ácidos y disminuir la relación molar Ni/CA, se producen las reacciones ii) y iii), observándose la formación de benceno y ciclohexano. Mayores cantidades de centros ácidos favorecen la alquilación y condensación de fenol antes de que se produzca su hidrogenación por el catalizador de níquel. Así, la mejor relación Ni/CA para la obtención de productos de interés es de 80.

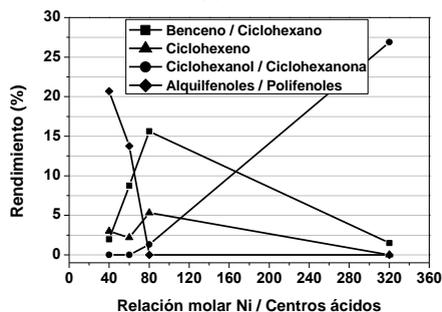
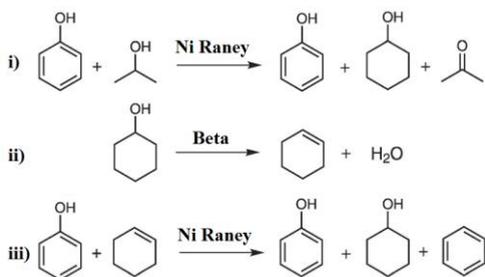


Figura 1- Esquema propuesto de las reacciones de transformación de fenol en benceno.

Figura 2- Distribución de productos obtenidos en la deshidroxilación de fenol sobre Ni Raney y zeolita Beta.

## Agradecimientos

Los participantes quieren agradecer al MINECO la financiación aportada para esta investigación a través del proyecto CICYT CTQ-2014-60209-R y, en especial, A.M. García-Minguillán agradece la concesión de una beca FPI.

## Aprovechamiento de celulosa mediante hidrogenación hidrolítica con catalizadores basados en materiales de carbón

**F. Azar, J.X. Flores-Lasluisa, M.D. Adsuar-García, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez**

<sup>1</sup> *Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales. Universidad de Alicante*  
[fatima.azar@ua.es](mailto:fatima.azar@ua.es)

### Introducción

Puesto que el elevado uso de combustibles fósiles está causando graves problemas de crisis energética y de contaminación medioambiental, la sustitución de dichos combustibles por otras fuentes de energía se está convirtiendo en una necesidad. Entre las alternativas posibles se encuentra la utilización de la biomasa como fuente de productos químicos útiles. Así, sería muy interesante el aprovechamiento de residuos lignocelulósicos. En este trabajo se estudia la transformación de la celulosa mediante hidrogenación hidrolítica. La reacción combina un proceso de hidrólisis seguido de un proceso de hidrogenación y para cada una de estas etapas se requiere un catalizador distinto (ácido para la primera y metal noble para la segunda). En este estudio se aborda el diseño de un catalizador bifuncional que posea: 1) suficiente acidez para catalizar la hidrólisis y 2) nanopartículas de metal noble que catalicen la hidrogenación. Concretamente, se han preparado catalizadores de Ru soportado en materiales de carbón.

### Experimental

Se han empleado dos materiales carbonosos comerciales como soporte: SA (carbón activado granular SA-30, de MeadWestvaco Corporation) y T (negro de carbón T-10157 de Columbian Chemical Company), los cuales han sido sometidos a un tratamiento con disolución saturada de  $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los soportes oxidados se denominan SAS y TS, respectivamente. Se han preparado catalizadores con 5 y 1 % de Ru en peso por impregnación con disolución acuosa de  $\text{RuCl}_3$  y tratamiento de reducción en flujo de  $\text{H}_2$  a  $250^\circ\text{C}$ . La nomenclatura de los catalizadores es: nombre del soporte-xRu (x=% de Ru en peso).

Las técnicas de caracterización empleadas son: adsorción física de gases, TEM, DTP, XPS y valoración de grupos ácidos.

La reacción de hidrogenación hidrolítica de celulosa se ha realizado en las siguientes condiciones: 0.5g de celulosa (Avicel, molida), 0.125g de catalizador, 25 mL de agua destilada,  $190^\circ\text{C}$ , 50 bar  $\text{H}_2$ ,  $t=3\text{h}$ . Al finalizar la reacción, la muestra se centrifuga y se separan el sólido y el líquido. La conversión de celulosa se determina por pesada del sólido, y el líquido se analiza mediante HPLC.

### Resultados

La Tabla 1 muestra los valores de área superficial y acidez de los soportes empleados. Como se observa, el tratamiento de oxidación disminuye el área superficial y produce un importante aumento de la acidez.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de conversión de celulosa y el rendimiento de varios productos. Comparando las entradas 1-5, y 3-6, se observa que los catalizadores preparados con los soportes T y TS dan lugar a una mayor conversión de celulosa, pero a un menor rendimiento en sorbitol (y menor selectividad). Comparando las entradas 1-3, 2-4 y 5-6 se observa que la oxidación del soporte no mejora los resultados. Finalmente, se ha encontrado que el catalizador SA-1Ru da mejores resultados que SA-5Ru (entradas 1-2), pero esto no se cumple con los catalizadores análogos preparados con el soporte SAS. La caracterización detallada de las muestras permitirá explicar estos resultados.

**Tabla 1.** Propiedades de los materiales carbonosos

Soporte	$S_{\text{BET}}^1$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Acidez (mmol/g de carbón)
SA	1677	0.14
SAS	686	1.1
T	1560	1.25
TS	1154	2.26

**Tabla 2.** Resultados en la hidrogenación hidrolítica de celulosa.

Entrada	Catalizador	Conversión %	Rendimiento de productos %		
			glucosa	manitol	Sorbitol
1	SA-5Ru	52	0	8	38
2	SA-1Ru	51	0	0	52
3	SAS-5Ru	29	0	2	49
4	SAS-1Ru	34	9	0	11
5	T-5Ru	73	0.2	5	10
6	TS-5Ru	66	0	6	11

**Agradecimientos** Los autores agradecen a la AECI la beca concedida a F. Azar y al MINECO, proyecto MAT2012-23832, la financiación.

## Proceso de conversión hidrotérmal de dióxido de carbono a ácido fórmico con zinc

P25

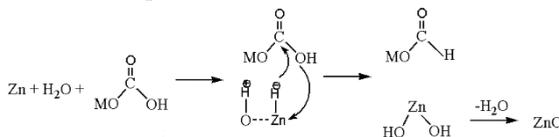
**D. Román<sup>1</sup>, A. Navarrete, A. Nieto, A. Martín, M.D. Bermejo**

<sup>1</sup>High Pressure Processes Group. Department of Chemical Engineering and Environmental Technology. University of Valladolid (Spain). Dirección: c/Doctor Mergelina s/n- 47011 (Valladolid)

[danielromangonzalez3@gmail.com](mailto:danielromangonzalez3@gmail.com)

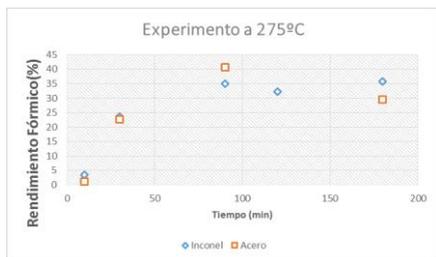
Nuestro estudio tiene como objetivo el desarrollo de una tecnología que ayude en la lucha contra el cambio climático. Desde nuestro punto de vista, el dióxido de carbono puede ser considerado como un recurso, para obtener compuestos químicos de interés. Esta tecnología se podría aplicar, como un complemento a la tecnología de almacenamiento y captura de carbono.

La conversión del dióxido de carbono se hará en condiciones hidrotérmicas, es decir a alta temperatura y presión, usando como metal reductor zinc. Es necesario llevar la reacción a esas condiciones, para romper la estabilidad del CO<sub>2</sub>. Los compuestos que se pueden formar de este modo son: ácido fórmico, metanol, etanol y ácido acético. El compuesto mayoritario que se obtiene como producto es el ácido fórmico.

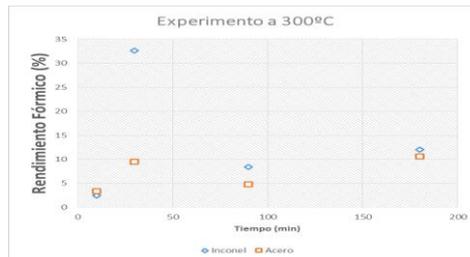


**Figura 1- Mecanismo de Reacción.**

En la “Figura 1” se observa como el zinc reacciona con el agua, para formar un complejo, en el que el átomo de zinc está unido a un protón aniónico. La producción del fórmico se produce por el ataque nucleofílico del protón aniónico del complejo, al grupo carbonilo del ión bicarbonato. Al mismo tiempo se va formando óxido de zinc.



**Gráfico 1-** Rendimientos del fórmico a 275°C



**Gráfico 2-** Rendimientos del fórmico a 300°C

El “Gráfico 1” y el “Gráfico 2” representan los rendimientos obtenidos del ácido fórmico a distintos tiempos de reacción, a 275°C y 300°C respectivamente. En ellos se comparan los resultados obtenidos según el material del reactor: acero inoxidable SS316 y de Inconel 625. Las condiciones de partida en el interior del reactor son 42 g/L de bicarbonato y 164 g/L de zinc. Los reactores operan en batch y son básicamente tubos con dos tapones en los extremos.

Las conclusiones que se obtienen de estos resultados son:

Se consiguen mayores rendimientos trabajando con reactores de inconel, probablemente por efecto catalítico del níquel.

Se obtiene un mayor rendimiento del ácido fórmico en los experimentos a 275°C que a 300°C, aunque esto ocurre para tiempos de reacción más largos.

### Agradecimientos

La investigación ha sido financiada por el Ministerio español de Economía y Competitividad a través del proyecto ENE2014-53459-R, “AQUA-CO2NV”. Gracias al Ministerio de Economía y Competitividad por una beca “Ramón y Cajal”.

## P26 Hidrodesoxigenación de fenol con fosfuros bimetálicos de níquel y hierro

**E. Rodríguez-Aguado, A. Infantes-Molina, D. Ballesteros-Plata, JA. Cecilia E. Rodríguez-Castellón**

<sup>1</sup>Universidad de Málaga, Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias.. Campus Teatinos s/n, 29071 Málaga, Spain  
[aguadoelena5@gmail.com](mailto:aguadoelena5@gmail.com)

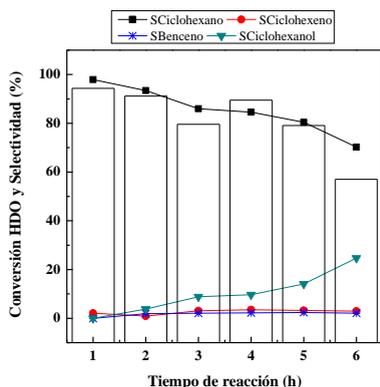
El suministro adecuado y sostenible de energía es uno de los desafíos más importantes a los que se enfrenta la sociedad moderna. Por lo que se ha generado un incipiente interés hacia la biomasa como fuente energética, principalmente por ser renovable, por su precio y por ser una fuente rica en carbono. El bio-oil derivado de la biomasa pirolizada presenta un alto contenido en oxígeno que ha de eliminarse para posibilitar su uso como combustible. La hidrodesoxigenación (HDO) se considera el método más eficiente para la mejora de este bioaceite, con ayuda de catalizadores adecuados y temperaturas y presiones moderadas que sean aplicables a escala industrial. En esta comunicación se han estudiado una serie de catalizadores basados en fosfuros mixtos de Ni y Fe con diferentes relaciones molares Ni:Fe y soportados sobre sílice. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) de fenol en diferentes condiciones experimentales para poder evaluar no sólo la actividad, sino también el mecanismo de reacción. Además, éstos se han caracterizado mediante diversas técnicas experimentales para conocer textura, estructura y composición de los mismos.

Las propiedades texturales de los catalizadores muestran que la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte, corroborado a su vez mediante DRX, donde se identificó principalmente la formación de la fase Ni<sub>2</sub>P. La dispersión disminuyó con el contenido en Ni en el catalizador (XPS y TEM). La acidez de los catalizadores, determinada mediante DTP-NH<sub>3</sub>, se asoció a la presencia de Ni, Fe y P en la superficie, siendo principalmente de naturaleza débil con un aumento de la fortaleza ácida en los fosfuros mixtos. Además, los resultados de XPS sugieren un enriquecimiento superficial de especies P al aumentar el contenido en Ni, asociado principalmente a los grupos P-OH responsables de la acidez. Los resultados de DTP-H<sub>2</sub> indicaron que los catalizadores con mayor contenido en Ni presentan una mayor capacidad para activar hidrógeno en la superficie metálica, mientras que el Fe favorece el fenómeno spillover.

La actividad catalítica de los fosfuros sintetizados se ha evaluado en la reacción de HDO de fenol (1wt% en octano) a 300°C, a 15 y 30 bares de presión. En la Figura 1 se muestra la evolución de la conversión HDO y selectividad de los productos de reacción a 15 bar. A 300 °C la conversión es cercana al 100%. Se observa cómo la conversión disminuye con el tiempo de reacción apuntando a una parcial desactivación del catalizador.

Como producto mayoritario de reacción se obtuvo ciclohexano para todos los catalizadores en todas las condiciones

estudiadas, obteniéndose las mejores selectividades a tiempos de contacto y presiones de trabajo mayores. También se obtuvo ciclohexanol como producto minoritario y al trabajar a presiones menores aumentó la selectividad hacia éste. Estudios de tiempo de contacto indicaron que estos materiales reaccionan principalmente vía hidrogenación/ hidrogenólisis vía ciclohexanol y ciclohexeno.



### Agradecimientos.

Se agradece la financiación del proyecto CTQ2015-68951-C3-3-R del Ministerio de Economía y Competitividad, Fondos FEDER y al proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía P12-RNM-1565.

**Figura 1.** Evolución de la conversión y selectividad para el catalizador Ni<sub>2</sub>P a 15 bar

## Combustión catalítica de CH<sub>4</sub> procedente de motores de gas natural sobre óxido de cobalto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

P27

**A. Choya<sup>1</sup>, C. Jiménez-González, M. Gil-Calvo, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca**

<sup>1</sup> Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología UPV/EHU - B° Sarriena s/n 48940 Leioa, Bizkaia [andoni.choya@ehu.eus](mailto:andoni.choya@ehu.eus)

La comercialización de vehículos propulsados por motores de gas natural constituye una estrategia útil para mitigar las emisiones asociadas a la automoción. No obstante, su consolidación en el mercado y en el parque automovilístico exige el control de las cantidades residuales (menores al 1%) del metano no quemado en el motor, ya que este es un potente gas de efecto invernadero. Debido a su estabilidad química, la combustión catalítica de este contaminante se presenta como una solución atractiva. Los catalizadores actualmente utilizados, basados en paladio mayoritariamente, son caros y su actividad se ve reducida debido a procesos de sinterización. Por esta razón, en este trabajo se plantea como alternativa un análisis preliminar sobre el comportamiento de un catalizador másico de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en esta aplicación.

La muestra se ha preparado mediante calcinación a 700 °C de un precursor de hidroxicarbonato obtenido por el método de precipitación con carbonato sódico, partiendo de una sal precursora (nitrate de cobalto). Los ensayos de reacción se llevaron a cabo en un reactor automático acoplado a un microcromatógrafo con detector TCD. Se ha empleado una relación CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 0.1, con un WHSV de 30.000 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> y una masa de catalizador de 1.0 g diluido con la misma masa de cuarzo. La actividad catalítica se ha determinado para un intervalo de temperaturas de 200-850 °C. Como referencia se ha analizado un catalizador de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comercial (Alfa Aesar).

Los resultados de los ensayos de reacción con el catalizador de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizado se muestran en la Figura 1. Se ha logrado el 50% de conversión a 500 °C y el 95% de conversión a 600 °C. La temperatura de calcinación seleccionada (700 °C) parece adecuada para lograr la conversión completa del metano. Independientemente del nivel térmico estudiado la conversión a CO<sub>2</sub> es completa, sin apreciarse trazas de monóxido de carbono. Por otra parte, debe indicarse que el comportamiento de la muestra es significativamente superior a la del catalizador comercial. Por encima de 700 °C la actividad decae ligeramente, probablemente debido a la sinterización del catalizador. De hecho la actividad en un segundo ciclo es notablemente inferior (650 °C para alcanzar el 50% de conversión).

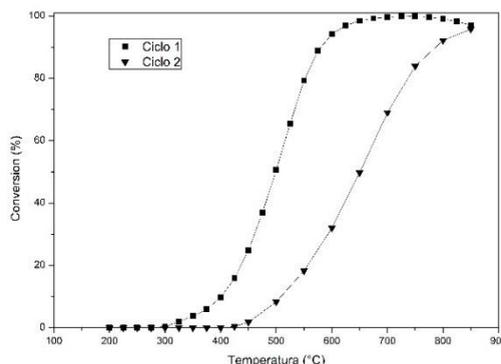


Figura 1. Actividad del catalizador Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

A partir de los datos de conversión del primer ciclo (325-600 °C) se ha realizado un análisis cinético preliminar, suponiendo un orden parcial de la unidad con respecto al metano y un orden parcial de cero con respecto al oxígeno. Los ajustes obtenidos con estas suposiciones son adecuados, con una energía de activación próxima a 80 kJ mol<sup>-1</sup>. La aplicación de este modelo cinético sencillo a los datos del segundo ciclo (muestra calcinada a 850 °C) también proporciona la misma energía de activación. Esto indica que el mecanismo de reacción se mantiene (mecanismo Mars-van Krevelen) y por tanto, que la menor actividad observada es debido a la disminución drástica de centros activos debido a la sinterización a elevada temperatura y consiguiente pérdida de superficie específica (a partir de la relación de factores pre-exponenciales entre el primer y segundo ciclo, se estima que esta pérdida alcanza el 90%). Como conclusión cabe indicar que la aplicación de la espinela de cobalto en la combustión de trazas de metano es viable y que el diseño de catalizadores idóneos requiere incrementar la actividad específica a baja temperatura para evitar temperaturas de calcinación excesivamente elevadas.

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero prestado por el Vicerrectorado de Investigación de la UPV/EHU y el Ministerio de Economía y Competitividad (ENE2013-41187-R)

## Estudio de catalizadores bifuncionales de Pt(Pd)Mo soportados en sílice para reducir el contenido en oxígeno del bio-oil derivado de la biomasa

**D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina, M. Rodríguez-Cuadrado, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, E. Rodríguez-Castellón**

*Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga (España)*

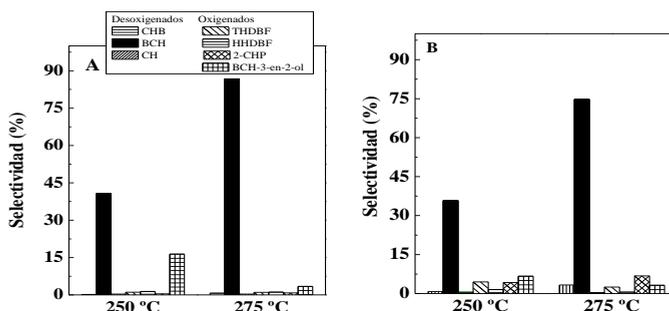
[daniel.ballesteros@uma.es](mailto:daniel.ballesteros@uma.es)

El biocombustible procedente de la biomasa es un buen sustituto de los combustibles fósiles para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. El problema es su alto contenido en oxígeno, que le otorga propiedades no deseables para la combustión. Para eliminar el oxígeno se llevan a cabo reacciones de hidrodesoxigenación (HDO). Se ha sintetizado una familia de catalizadores bifuncionales basados en metales nobles (Pt y Pd) y molibdeno soportados en sílice, con un 2% de carga metálica y una relación Pt(Pd)/Mo igual a 2. Los catalizadores se caracterizaron para conocer sus propiedades ácidas, texturales y estructurales. Posteriormente se evaluaron en la reacción HDO de dibenzofurano. Mediante DRX se observa que el catalizador de Pd muestra mejor dispersión de la fase activa, corroborado también por los resultados de TEM y XPS. Mediante DTP-NH<sub>3</sub> se ha observado que ambos catalizadores muestran acidez débil. Tras la catálisis, el catalizador PdMo/Si no sufrió importantes modificaciones en sus propiedades; en cambio, el catalizador PtMo/Si presentó aglomeración de la fase activa. La Tabla 1 resume la propiedades texturales y ácidas de estos materiales.

**Tabla 1-** Propiedades texturales y ácidas de las muestras

	SBET	Vp (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	dp (nm)	Acidez (μmol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> )			
				débil	media	fuerte	Total
SiO <sub>2</sub>	217	0.51	14.8				
PdMo/SiO <sub>2</sub>	193	1.27	23.9	83	11	12	106
PtMo/SiO <sub>2</sub>	192	1.20	22.4	61	35	19	115

Los catalizadores se han estudiado en la reacción de HDO de DBF a 250 y 275°C y a 30 bar de H<sub>2</sub>. La reacción ocurre mediante hidrogenación de los anillos bencénicos del DBF antes de la ruptura del enlace C-O. El catalizador de Pd mostró mayor conversión y selectividad hacia productos no oxigenados, principalmente biciclohexano. Las mejores conversiones y selectividades se obtuvieron a 275°C.



**Figura 1-** Selectividad tras seis horas de reacción, a 30 bar y a 250 y 275°C para PdMo/SiO<sub>2</sub> (A) y PtMo/SiO<sub>2</sub> (B).

**Agradecimientos** – Se agradece la financiación del proyecto CTQ2015-68951-C3-3-R del Ministerio de Economía y Competitividad, Fondos FEDER y al proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía P12-RNM-1565.

## Avances en la comprensión a nivel fundamental de la formación de productos nitrogenados durante el proceso de-NO<sub>x</sub> en catalizadores basados en ceria

P29

J. Giménez Mañogil<sup>1</sup>, J.C. Martínez Munuera<sup>1</sup>, A. García García<sup>1</sup>, R. Matarrese<sup>2</sup>, L. Castoldi<sup>2</sup>, L. Lietti<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, Carretera de Sant Vicent del Raspeig s/n 03690 Sant Vicent del Raspeig, Alicante

<sup>2</sup>Laboratorio de Catálisis y Procesos Catalíticos, Departamento de Energía, Politécnico de Milán, Via La Masa, 34, 20156 Milán (Italia).

[a.garcia@ua.es](mailto:a.garcia@ua.es)

La introducción de la legislación actual Euro 6 ha supuesto el desarrollo de motores gasolina en condiciones de combustión en mezcla pobre altamente eficientes, así como sistemas catalíticos de-NO<sub>x</sub> para motores diésel. La nueva Normativa Euro 7 implicará una nueva reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub> a 0,04 g/km. Está generalmente aceptado que los catalizadores NSR de formulación (Pt/Rh/Ba/K/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) representan una solución viable para la eliminación de NO<sub>x</sub> en el escape de ambos tipos de motores. Sin embargo, los catalizadores basados en ceria, sin metal noble, podrían constituir una opción muy prometedora. De hecho, se ha publicado recientemente que un catalizador de composición nominal Ce<sub>0,64</sub>Zr<sub>0,21</sub>La<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> puede llevar a cabo las tareas requeridas para un catalizador efectivo de automoción, incluyendo la reducción de NO<sub>x</sub>.

El objetivo de esta comunicación es avanzar en la comprensión de cómo tiene lugar la formación de productos nitrogenados durante la actuación de catalizadores basados en ceria en el proceso NSR, (etapa de reducción de NO<sub>x</sub>). Para ello, se ha llevado a cabo un estudio a nivel fundamental, donde se ha analizado la reactividad en NO de dos catalizadores de formulación Cu<sub>2</sub>%/Ce<sub>0,80</sub>Zr<sub>0,20</sub>O<sub>2</sub> (Cu<sub>2</sub>/CZ) y Ce<sub>0,80</sub>Zr<sub>0,20</sub>O<sub>2</sub>(CZ), pre-reducidos en atmósfera de H<sub>2</sub>. Se han realizado experimentos catalíticos en micro-reactor para el seguimiento de todos los productos emitidos durante las etapas (pre-tratamiento en inerte hasta 500°C; pre-reducción en 2000 ppm H<sub>2</sub>/He a 350 ó 450°C durante 30 minutos y pulso de 1000 ppm NO/He). Por otra parte, se ha llevado a cabo un estudio paralelo de la caracterización superficial en condiciones *in situ* mediante DRIFTS. Por último, y al objeto de arrojar luz a todos los resultados experimentales encontrados, se ha procedido a analizar las transformaciones estructurales de los catalizadores tras la pre-reducción mediante espectroscopía Raman *in situ*.

**Tabla 1-Datos de actividad catalítica tras reacción en NO a 350°C.**

Catalizador	NO consumido (μmol/g <sub>cat</sub> )	N <sub>2</sub> producido (μmol/g <sub>cat</sub> )	N <sub>2</sub> O producido (μmol/g <sub>cat</sub> )	Relación N <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O	NO transformado en productos (%)
CZ	179	66	27	2,4	~100
Cu <sub>2</sub> /CZ	852	339	86	3,9	99,8

Los resultados de actividad catalítica indican que Cu<sub>2</sub>/CZ pre-reducido a 350°C presenta un importante consumo de NO, cinco veces superior al de CZ (a pesar de que esta muestra se redujo a 450°C, pues reduciendo a 350°C tanto el consumo de NO como la emisión de productos nitrogenados era muy baja). La emisión de productos nitrogenados tiene una cinética muy rápida en ambas muestras, con claro predominio de N<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub>O y cumplimiento del balance. Esto es congruente con que no haya una asignación clara de especies superficiales nitrogenadas adsorbidas, simplemente una débil banda a ≈1080 cm<sup>-1</sup> que podría atribuirse a especies hiponitrito (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) en configuración trans, indicando que tanto la generación de dichas especies por interacción del NO con las vacantes de oxígeno, como la descomposición de dichas especies en N<sub>2</sub>O y/o N<sub>2</sub> ocurren con gran rapidez dada la gran reactividad de dichas vacantes hacia los procesos de transferencia electrónica a la molécula de NO. En consonancia con esto, los espectros muestran igualmente la rápida desaparición de la banda atribuible a vacantes de oxígeno (~2120 cm<sup>-1</sup>) tras los primeros segundos de la introducción de NO. Los espectros Raman, registrados a temperatura ambiente tras pre-reducción *in situ*, indican una mayor presencia de vacantes de oxígeno en Cu<sub>2</sub>/CZ, acorde con su mayor consumo de NO respecto a CZ.

### Agradecimientos

Se agradece la financiación al MINECO (proyecto CTQ2015-64801-R).

## P30 Mecanismo de eliminación del *soot* en contacto con catalizadores De-NO<sub>x</sub>

**M. Pinzón-García, M. Cortés-Reyes, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany**

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, E-29071.*

[mpinzon@uma.es](mailto:mpinzon@uma.es); [luijo@uma.es](mailto:luijo@uma.es)

La combustión del diésel empleado en el transporte produce diferentes compuestos contaminantes que están formados, principalmente, por óxidos de nitrógeno y partículas carbonosas (*soot*). Existen dispositivos para la eliminación de las partículas es el filtro regenerable periódicamente (DPF), donde la regeneración térmica tiene lugar por mecanismos de oxidación con aire a alta temperatura (600-800°C). Aunque se emplean filtros catalíticos con diferentes formulaciones, en la actualidad los catalizadores basados en ceria y materiales tipo perovskitas se presentan como los catalizadores más eficientes en eliminación de *soot* y en tecnologías de post-tratamiento que permitan eliminar de forma simultánea NO<sub>x</sub> y material particulado.

En esta contribución se aborda el estudio del mecanismo de eliminación de *soot* en diferentes atmósferas, intentando desacoplar los procesos involucrados según el catalizador empleado.

Para ello se han sintetizado una serie de catalizadores, variando el método según el material. De forma que, en este trabajo se presentan los resultados para el óxido de cerio, Pt-Ba-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu-SAPO-34, que han sido preparados por precipitación, impregnación y síntesis hidrotérmica, respectivamente. Todos ellos se han caracterizado por XRD, TEM, SEM y Raman. El proceso de eliminación de *soot* se estudia mediante experimentos TG-MS, en régimen no isoterma (desde temperatura ambiente a 1000°C a 10°C·min<sup>-1</sup>) empleando una termobalanza acoplada a un espectrómetro de masas. Se analizan diferentes atmósferas de reacción, presentando los resultados de O<sub>2</sub> (3% de O<sub>2</sub> en corriente de Helio) y NO/O<sub>2</sub> (1000 ppm de NO+ 3% de O<sub>2</sub> en Helio)

En los perfiles de masa en función de la temperatura, así como en los flujos de calor y en la distribución de productos se aprecian notables diferencias en el comportamiento de los distintos materiales, indicando que el proceso de mayor frecuencia (ocurrencia) depende del catalizador. Además, la atmósfera de reacción influye en el proceso, aumentando la velocidad de eliminación del *soot* a temperaturas más bajas al aumentar el poder oxidante de la corriente. Se han podido diferenciar una serie de procesos en paralelo cuando se encuentra presente el NO en la corriente de alimentación, indicando algún tipo de interacción con el material. Cabe destacar que, el proceso de eliminación de *soot* tiene lugar de forma secuencial y la combinación de los datos extraídos de los experimentos (distribución de productos, flujo de calor y pérdida de masa en función de la temperatura) junto con la definición de una función de distribución de energía de activación, permite identificar de forma individualizada los procesos que están teniendo lugar, asociando el comportamiento a los metales presentes en la estructura.

### Agradecimientos

MCR agradece al Ministerio Español de Educación, Cultura y Deporte la concesión de una beca FPU (FPU12/03826). Los autores quieren agradecer al Proyecto CTQ2013-47853R el soporte financiero.

## Estudio de características ácidas para sistemas Cu-SAPO-34 con aplicaciones SCR

P31

**S. Gómez de la Fuente, M. Cortés-Reyes, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany**

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, E-29071.  
[sandragomezdelaf@uma.es](mailto:sandragomezdelaf@uma.es); [luijo@uma.es](mailto:luijo@uma.es)*

La tecnología SCR (Reducción Catalítica Selectiva) se emplea en el acoplamiento de tecnologías de post-tratamiento para eliminación de óxidos de nitrógeno en vehículos con motorización diésel, empleándose aguas abajo de un catalizador NSR (Almacenamiento y Reducción de NO<sub>x</sub>), ya que hace reaccionar los óxidos de nitrógeno con el slip de NH<sub>3</sub>, produciendo nitrógeno y agua. Entre los materiales empleados para el proceso SCR, las zeolitas intercambiadas y entre ellas, la Cu-SAPO-34, de poro pequeño, se presenta como un catalizador eficiente por su elevada estabilidad hidrotérmica y alta actividad catalítica. La actividad de los catalizadores se relaciona en parte con la acidez; por ello, es importante conocer la fortaleza y el tipo de centros ácidos.

Este trabajo se centra en el estudio de las características ácidas de sistemas Cu-SAPO-34 mediante diferentes técnicas y su relación con la actividad en el proceso SCR.

Se han sintetizado mediante método hidrotérmico asistido con ultrasonidos una serie de materiales Cu-SAPO-34, variando la concentración de cobre y las condiciones de síntesis, así como la SAPO-34 sin metal activo para su comparación. Todos los materiales han sido caracterizados y el estudio de acidez se aborda mediante TPD de NH<sub>3</sub> en un reactor de lecho fijo, analizando los gases por espectrometría de masas, empleando 60 mg de catalizador en polvo y un caudal total de 100 ml·min<sup>-1</sup>; se alimentan 750 ppm de NH<sub>3</sub> en Helio a 60°C hasta saturación, se deja desorber en He y posteriormente se realiza una rampa de temperatura hasta 500°C a 10 K·min<sup>-1</sup>, y mediante FTIR *in situ* la adsorción de moléculas sonda de carácter básico y distinta geometría (NH<sub>3</sub>, acetronitrilo, pivalonitrilo). Para ello, una pastilla autosoportada del material es activada a 500°C durante 2 horas, se adsorben 10 torr del gas correspondiente a 60°C, y se recogen espectros en evacuación a diferentes temperaturas.

Todos los materiales presentan una estructura cristalina tipo Chabazita, influyendo el contenido cobre y la condiciones de síntesis en el grado de cristalinidad. Los valores de área superficial están por encima de 500m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y en consonancia con los presentados por otros autores en bibliografía. Se ha comprobado la buena dispersión del cobre y la relación Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup>, y también la alta capacidad de adsorción de amoníaco, por lo que actuarían de forma eficaz como trampas. La fortaleza, las especies y la cantidad de amoníaco retenido están relacionadas con el contenido en cobre. El espectro IR del material SAPO-34 en ausencia de cobre presenta señales asociadas a acidez tipo Brønsted y en presencia de cobre se detecta un aumento de la señal relacionada con los centros tipo Lewis, por interacción entre el cobre y el NH<sub>3</sub> con esta coordinación.

### Agradecimientos

MCR agradece al Ministerio Español de Educación, Cultura y Deporte la concesión de una beca FPU (FPU12/03826). Los autores quieren agradecer al Proyecto CTQ2013-47853R el soporte financiero.

# P32 Catalizadores BaMO<sub>3</sub> (M=Mn, Fe, Co) para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>

**S.Lillo, V. Albaladejo, M.J. Illán**

Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente, Departamento de Química Inorgánica Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Alicante, España.

[illan@ua.es](mailto:illan@ua.es)

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita presentan, entre otras, interesantes aplicaciones catalíticas. Recientemente, perovskitas BaTi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> han mostrado una elevada actividad para generar NO<sub>2</sub> por oxidación de NOy, por ello, son catalizadores activos para la oxidación de carbonilla diésel y para la eliminación de NO<sub>x</sub> por almacenamiento y reducción (NSR). En este trabajo se analiza el efecto de la composición del catalizador BaMO<sub>3</sub> (M = Mn, Fe, Co) en las propiedades físico-químicas que determinan su actividad para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> y, por tanto, para su uso como catalizadores para oxidación de carbonilla y/o para el proceso NSR.

## Experimental

### Síntesis y caracterización de los catalizadores

Para la síntesis de los catalizadores, se adicionan los nitratos de bario y de manganeso, hierro o cobalto (en la relación molar requerida por la estequiometría) a una disolución acuosa (60°C, pH 8.5) de ácido cítrico (AC) (2:1, AC:Ba). La disolución se mantiene en evaporación a 65°C durante 5 h, se seca a 90°C durante 48 h y, finalmente, se calcina en dos etapas, primero a 1°C/min hasta 175°C durante 1h y, posteriormente, a 5°C/min hasta 850°C (6h) o 1000°C (3h). La caracterización de catalizadores se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), adsorción física de gases, espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS), espectroscopia Raman y reducción a temperatura programada con hidrógeno (RTP-H<sub>2</sub>).

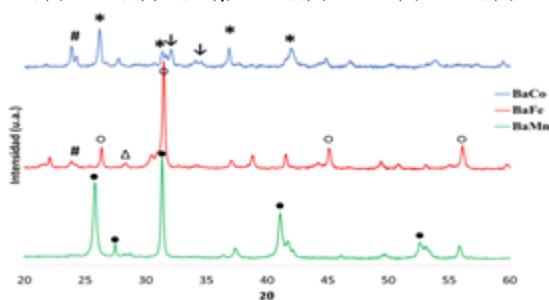
### Actividad catalítica

Se realizaron experimentos de reacción a temperatura programa (RTP, 10°C/min y hasta 800°C) en un sistema compuesto por un reactor tubular de cuarzo acoplado a una serie de analizadores de gases específicos. Se emplearon 80 mg de catalizador y 320 mg de carburo de silicio y una corriente de gases de 500 ppm de NO y 5% O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> (500 ml/min).

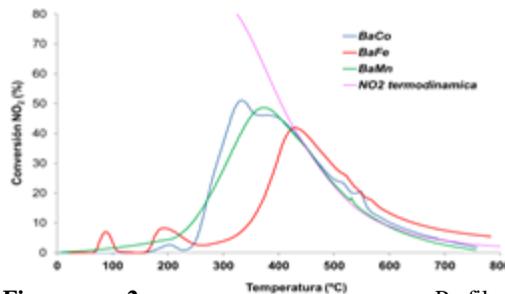
## Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de rayos X de los tres catalizadores BaMO<sub>3</sub> (BaMn, BaFe y BaCo) calcinados a 850°C en los que se observa que se han obtenido las perovskitas para Mn y Fe (BaMn y BaFe), mientras que para el Co se obtiene una mezcla de distintas fases (BaCO<sub>3</sub>, BaCoO<sub>3-x</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

BaCO<sub>3</sub> (#) BaCoO<sub>3-x</sub> (\*) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Δ) BaFeO<sub>3-x</sub> (○) BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Δ) BaMnO<sub>3</sub> (●)



**Figura 1**-DRX de los catalizadores BaMO<sub>3</sub>(BaMn, BaFe y BaCo)



**Figura 2**- Perfiles de generación de NO<sub>2</sub> BaMO<sub>3</sub> (BaMn, BaFe y BaCo)

En la Figura 2 se presentan los perfiles de generación de NO<sub>2</sub> en condiciones de RTP para los catalizadores calcinados a 850°C que indican que, a temperaturas inferiores a 400°C, todos son activos para la generación de NO<sub>2</sub> por oxidación de NO. Los catalizadores BaMn y BaCo son los más activos alcanzando un 50% de NO<sub>2</sub> a unos 350°C.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación económica al MINECO (proyecto CTQ2015-64801-R).

# Catalizadores $BaMn_{1-x}Cu_xO_3$ para la eliminación de carbonilla diesel

P33

V. Torregrosa, V. Albaladejo, M.J. Illán

Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente, Departamento de Química Inorgánica Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Alicante, España.

[illan@ua.es](mailto:illan@ua.es)

Los catalizadores más empleados en sistemas post-combustión para la eliminación de carbonilla contienen metales como platino o paladio en su composición. Debido a su elevado coste, actualmente existe un gran interés en el desarrollo de catalizadores libres de metales nobles. Recientemente se ha demostrado que catalizadores  $BaTi_{1-x}Cu_xO_3$  con estructura perovskita son activos para la eliminación de carbonilla por combustión. En este trabajo se analiza el efecto del contenido en cobre de una serie de catalizadores  $BaMn_{1-x}Cu_xO_3$ , con estructura tipo perovskita, en la actividad para la oxidación de NO a  $NO_2$  y, por tanto, para la oxidación carbonilla diésel.

## Experimental

### Síntesis de los catalizadores

Para la síntesis de los catalizadores, se adicionan los nitratos de bario, manganeso y cobre (en la relación molar requerida por la estequiometría) a una disolución acuosa (60°C, pH 8.5) de ácido cítrico (AC) (2:1, AC:Ba). La disolución se mantiene en evaporación a 65°C durante 5 h, se seca a 90°C durante 48 h y, finalmente, se calcina en dos etapas, primero a 1°C/min hasta 175°C durante 1 h y, posteriormente, a 5°C/min hasta 850°C durante 6 h.

### Actividad catalítica

Se realizaron experimentos de reacción a temperatura programa (RTP, 10°C/min y hasta 800°C) en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo y utilizando una corriente de gases de 500 ppm de NO y 5%  $O_2$  en  $N_2$  (500 ml/min). Se emplearon 80 mg de catalizador que se mezclaron, mediante espátula (contacto débil), con 20 mg de carbonilla (Printex U) y 320 mg de carburo de silicio.

## Resultados y discusión

De los resultados de caracterización de los catalizadores  $BaMn_{1-x}Cu_xO_3$  (mediante DRX, espectroscopia Raman, XPS y RTP-H<sub>2</sub>) se concluye que se han obtenido óxidos mixtos con estructura perovskita en los que el cobre se ha incorporado a la red.

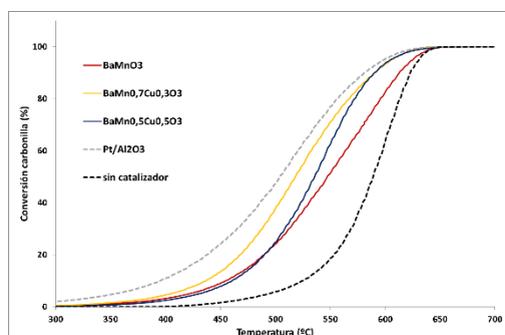


Figura 1-Perfiles de conversión de carbonilla (RTP) para los catalizadores  $BaMn_{1-x}Cu_xO_3$

Tabla 1. T 50% y selectividad a  $CO_2$  de los catalizadores  $BaMn_{1-x}Cu_xO_3$ .

Catalizador	T 50% (°C)*	Selectividad $CO_2$ (%)
sin catalizador	589	45
Pt/ $Al_2O_3$	504	100
$BaMnO_3$	547	90
$BaMn_{0.7}Cu_{0.3}O_3$	518	95
$BaMn_{0.5}Cu_{0.5}O_3$	538	93

\*T50% temperatura a la que se alcanza el 50% de conversión de carbonilla

## P34 Mejora de la producción de combustibles sintéticos FT mediante el sistema en cascada Co-mCa/ $\beta$ -SiC//x $\beta$

A.R. de la Osa, E. Ruiz-López, J.L. Valverde, P. Sánchez

Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, Avenida de Camilo José Cela 12, 13071 Ciudad Real.

[AnaRaquel.Osa@uclm.es](mailto:AnaRaquel.Osa@uclm.es)

La creciente preocupación por el calentamiento global debido a la emisión de gases de efecto invernadero, como consecuencia del consumo de combustibles fósiles, crea la necesidad de disponer de alternativas energéticas, dentro de las cuales se enmarca la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) como vía de obtención de combustibles líquidos sintéticos. Su principal ventaja es el bajo contenido en contaminantes y el elevado índice de cetano del diésel obtenido. Sin embargo, la SFT produce una amplia variedad de productos, desde hidrocarburos ligeros (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) hasta ceras (C<sub>20</sub><sup>+</sup>), impuesto por la distribución de Anderson-Schulz-Flory (ASF), por lo que son necesarios tratamientos posteriores de esos productos.

Con el objetivo de mejorar la producción directa de destilados medios en un solo paso, en este trabajo se propone operar utilizando una configuración en cascada basada en el siguiente sistema de lechos en serie: en el primer lecho catalítico se utiliza  $\beta$ -SiC como soporte por ser un material cerámico con excelentes propiedades químicas y termomecánicas, y cobalto como fase activa, al ser muy adecuado para la producción de combustibles sintéticos a baja temperatura; se incorpora además calcio como promotor, debido a su alta selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga (diésel). El segundo lecho está constituido por zeolita  $\beta$ , ya que presenta características ácidas que permiten el craqueo de las ceras producidas y un tamaño de poro que permite la selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga. Para ello, una vez sintetizados los catalizadores por el método de impregnación, y tras llevar a cabo su caracterización mediante AA, ICP-AES, DRX, TPR, TPD, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y oxidación por pulsos, se optimizó la composición de dicha configuración (Co-mCa/ $\beta$ -SiC//x $\beta$ , donde m es el % en peso de Ca y x la cantidad de zeolita (g)) mediante un diseño factorial y la metodología de superficie de respuesta.

A partir de los resultados de caracterización se observó cómo la cantidad de calcio introducida en el catalizador afectó principalmente a la basicidad del mismo. Además, se corroboró la deposición de partículas de cobalto en la parte externa del catalizador bloqueando parcialmente los poros del  $\beta$ -SiC soporte.

Tras la realización de un primer diseño factorial puro se comprobó si la suposición de modelo lineal era adecuada, estudiando el efecto de curvatura, y el intervalo de confianza de la misma, observándose de este modo que la selectividad a queroseno, diésel y ceras presentaba una clara dependencia no lineal. Por este motivo, se amplió a un diseño factorial compuesto centrado en las caras incluyendo términos cuadráticos para cada factor. Se confirmó la viabilidad del modelo empleando dos test estadísticos, el test t y el test F (95% de confianza). Se observó que la presencia de calcio provocó un desplazamiento en la selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga, eliminando la selectividad a CO<sub>2</sub> y reduciendo la formación de metano (<10%); y que la incorporación de un segundo lecho consecutivo de zeolita  $\beta$  facilitó la eliminación total de los hidrocarburos pesados (C<sub>20</sub><sup>+</sup>), aumentando las fracciones de hidrocarburos de interés comercial. Con el objetivo de demostrar la validez de la formulación catalítica propuesta, se realizó un experimento adicional con la configuración considerada, en el que se verificó la obtención de la máxima producción directa de gasolina, queroseno y diésel, y la completa eliminación de la fracción de ceras, mejorando a su vez el rendimiento a C<sub>5</sub><sup>+</sup>.

### Agradecimientos

Se agradece a la Sociedad Española de Catálisis por la Beca Trabajo Fin de Máster concedida a Estela Ruiz.

## Catalizadores de Cu/CeO<sub>2</sub> para la hidrogenación de furfural en fase gas

P35

C. P. Jiménez-Gómez, J. A. Cecilia-Buenestado, I. Márquez-Rodríguez, R. Moreno-Tost, J.

Santamaría-González, J. Mérida-Robles, 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.

[carmenpjg@uma.es](mailto:carmenpjg@uma.es)

La biomasa está adquiriendo un papel fundamental como alternativa a las materias primas de origen fósil para la producción de energía, biocombustibles y productos químicos. En este contexto, el furfural, obtenido mediante deshidratación de azúcares C5, posee excelentes propiedades, y es un importante intermedio para la síntesis de productos de alto valor añadido. Actualmente, su hidrogenación a alcohol furfúrico consume la mayor parte del furfural producido, proceso catalítico realizado con catalizadores basados en cromita de cobre, pero la toxicidad del cromo ha impulsado el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente. Así se han obtenido resultados positivos con catalizadores metálicos conteniendo Cu o Ni, ya que son activos y selectivos no sólo hacia alcohol furfúrico (FOL), sino también a otro interesante producto de hidrogenación como es el 2-metilfurano (MF), dependiendo de las condiciones experimentales y del soporte.

En el presente trabajo se ha sintetizado una familia de catalizadores metálicos basados en Cu/CeO<sub>2-x</sub> (relación molar Cu/Ce= 0.2-6.0), mediante coprecipitación y calcinación de los correspondientes precursores metálicos, y posterior reducción térmica. La hidrogenación de furfural en fase gas se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo, con flujo de 10 mL min<sup>-1</sup>, utilizándose como alimento una disolución de furfural en ciclopentilmetiléter (5 vol%), inyectándose con una bomba de HPLC. Los productos obtenidos se analizaron por cromatografía de gases con un detector de ionización de llama. Las muestras se han caracterizado por DRX, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, TPR- H<sub>2</sub>, quimisorción de N<sub>2</sub>O y XPS, entre otras técnicas. En los difractogramas de RX de los catalizadores se puede observar la presencia de señales de cobre metálico para altas relaciones Cu/Ce (Fig. 1), siendo la temperatura de reducción del CuO de 380 °C, según los datos de TPR de H<sub>2</sub>. El óxido de cerio requiere temperaturas más elevadas para su reducción. Los análisis por XPS muestran la complejidad del espectro del Ce 3d, mientras que el espectro del Cu 2p presenta una banda asociada a la existencia de Cu reducido (Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>0</sup>), como se puede inferir del correspondiente estudio Auger. La ausencia de satélites shake-up indica que el Cu<sup>2+</sup> se ha reducido. El comportamiento catalítico se evaluó a diferentes temperaturas de reacción, encontrándose una temperatura óptima de 190 °C. La conversión más alta se obtuvo con el catalizador con mayor carga de cobre, con valores del 83 % después de 5 h de reacción (Fig. 2), y un rendimiento en FOL del 67%. En todos los casos, los únicos productos de reacción fueron MF para tiempos cortos, y FOL para largos. La desactivación del material puede explicarse por los depósitos carbonosos sobre los sitios activos y por la oxidación de la fase activa debido al agua generada en la deshidratación asociada a la formación inicial de MF.

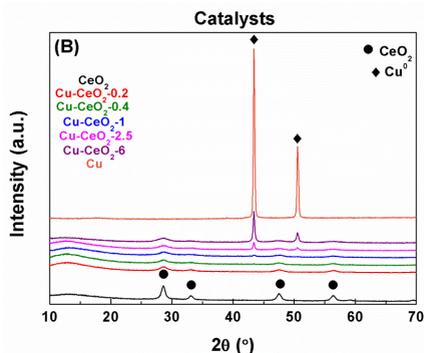


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los catalizadores reducidos

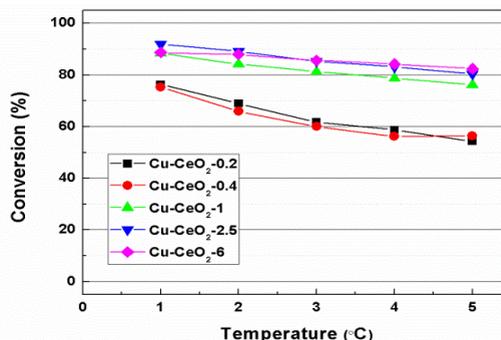


Figura 2. Conversión del furfural a 190 °C en función del tiempo de reacción.

**Agradecimientos** Los autores del presente trabajo quieren agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2015-64226-C3-3-R), a la Junta de Andalucía (Proyecto: RNM-1565) y a los Fondos FEDER de la Unión Europea por la financiación recibida.

# P36 Influencia de las propiedades del TiO<sub>2</sub> sintetizado por microemulsión en el comportamiento catalítico de catalizadores CoRu/TiO<sub>2</sub> en la síntesis de Fischer-Tropsch

F. Bertella<sup>1,2</sup>, A. Martínez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV), Av. De los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

<sup>2</sup>CAPES Foundation, Ministry of Education of Brazil, 70040-020 Brasília – DF, Brazil.

[francinebertella@gmail.com](mailto:francinebertella@gmail.com)

La identidad química y textural del soporte (típicamente SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>) en catalizadores de cobalto son parámetros clave en el diseño de catalizadores mejorados para las síntesis de Fischer-Tropsch (SFT). El uso del TiO<sub>2</sub> como soporte en estos catalizadores es especialmente interesante tanto por su elevada actividad como selectividad a la fracción de hidrocarburos líquidos de interés (C<sub>5+</sub>). Un aspecto distintivo de los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>, relacionado con el carácter reducible de este óxido, es el conocido efecto SMSI (*strong metal-support interaction*) mediante el cual especies parcialmente reducidas (TiO<sub>x</sub>) migran y recubren parte de la superficie de las nanopartículas metálicas soportadas inhibiendo su capacidad de quimisorción de H<sub>2</sub> y CO. En este trabajo se estudia el efecto SMSI en catalizadores CoRu/TiO<sub>2</sub> en función de la fase cristalina del TiO<sub>2</sub> (anatasa y rutilo) y sus consecuencias en la actividad y selectividad en la SFT. Las fases cristalinas del TiO<sub>2</sub> anatasa (A) y rutilo (R) han sido sintetizadas mediante microemulsión inversa y distintos ácidos inorgánicos. Se consiguieron fases 100% puras de A y R empleando ácido acético y clorhídrico, respectivamente, mientras fases menos puras de A (91%) y R (94%) se obtuvieron empleando ácido nítrico. Los catalizadores CoRu/TiO<sub>2</sub> (10%Co-0.5%Ru, % en peso) se prepararon por impregnación a volumen de poro de los soportes. Los materiales se caracterizaron mediante ICP-OES, XRD, adsorción de N<sub>2</sub>, quimisorción de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-TPR, TEM y FTIR-CO. Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a 220°C, 20 bar, 11.7 L/(g<sub>cat</sub>·h) y gas de síntesis de relación molar H<sub>2</sub>/CO=2, previa reducción *in situ* del catalizador en H<sub>2</sub> a 400°C/10 h. En la Tabla 1 se observa que, independientemente de la fase cristalina del TiO<sub>2</sub>, los tamaños de partícula del Co<sup>0</sup> (d(Co<sup>0</sup>)) calculados por quimisorción de H<sub>2</sub> son muy superiores a los obtenidos por TEM, lo que muestra claramente la ocurrencia del efecto SMSI tras la reducción de los catalizadores en H<sub>2</sub>. No obstante, la mayor diferencia entre el valor de d(Co<sup>0</sup>) calculado por quimisorción y el obtenido por TEM en los catalizadores soportados en anatasa indica que el efecto SMSI ocurre en mayor grado en esta fase que en rutilo. Tras la reducción en H<sub>2</sub> a 400°C, todos los catalizadores presentan grados de reducción del Co altos y similares (86-93%), lo que se atribuye a la presencia de Ru como promotor de reducción.

**Tabla 1-** Propiedades de los catalizadores CoRu/TiO<sub>2</sub>.

Catalizador	A <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	d(Co <sup>0</sup> ) (nm) <sup>b</sup>		X <sub>CO</sub> (ss) <sup>c</sup> (%)	CTY · 10 <sup>3</sup> <sup>d</sup> (mol <sub>CO</sub> /(g <sub>Co</sub> ·h))	TOF <sup>e</sup> · 10 <sup>2</sup> (s <sup>-1</sup> )	Select. (%C) <sup>f</sup>	
		Quim-H <sub>2</sub>	TEM				C <sub>1</sub>	C <sub>5+</sub>
CoRu/Ti-A(N)	191	48.5	5.9	2.5	35.9	3.7	19.9	42.0
CoRu/Ti-A(A)	164	64.7	5.2	8.8 <sup>g</sup>	52.9	6.8	14.9	62.0
CoRu/Ti-R(N)	40	35.5	9.8	7.1	96.8	7.4	9.1	81.6
CoRu/Ti-R(C)	58	29.5	6.0	10.9 <sup>h</sup>	112.5	6.9	9.5	79.1

<sup>a</sup> área BET de los soportes; <sup>b</sup> tamaño medio del Co<sup>0</sup> medido por quimisorción de H<sub>2</sub> y por TEM, <sup>c</sup> conversión de CO en estado pseudo-estacionario (TOS=8-16h), <sup>d</sup> CTY= *cobalt time yield*, <sup>e</sup> TOF= *turnover frequency*, <sup>f</sup> a conversión de ~10%, <sup>g</sup> GHSV= 5.2 L/(g<sub>cat</sub>·h), <sup>h</sup> GHSV= 8.5 L/(g<sub>cat</sub>·h).

Los catalizadores soportados en A presentan una menor actividad catalítica tanto por masa total de Co (CTY) como por Co<sup>0</sup> accesible (TOF), con excepción del catalizador CoRu/Ti-A(A), el cual presenta un TOF similar al de los catalizadores basados en rutilo. Por otra parte, los catalizadores basados en R presentan una mayor selectividad (~80%) a la fracción de interés (C<sub>5+</sub>) que los basados en A (42-62%), mientras que la selectividad a metano muestra una tendencia opuesta. Estas diferencias no se explican únicamente en base a diferencias en el tamaño de partícula del Co<sup>0</sup> y deben estar, por tanto, relacionadas con el mayor efecto SMSI observado para los catalizadores basados en A. Para explicar este comportamiento se está llevando a cabo una caracterización más exhaustiva de los catalizadores empleando espectroscopias XPS y CO-FTIR *in situ* en muestras reducidas y durante la SFT a 220°C y 1 bar.

# Hidrogenación selectiva de aldehídos $\alpha$ - $\beta$ insaturados para la síntesis de compuestos de alto valor añadido vía procesos electroquímicos de membrana

P37

**M.J. Torres, A.R. De La Osa, A. De Lucas-Consuegra, J.L. Valverde, P.Sánchez**

Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas. Dpto. Ingeniería Química. Universidad de Castilla La Mancha.  
Avda. Camilo José Cela, 12, 13071, Ciudad Real

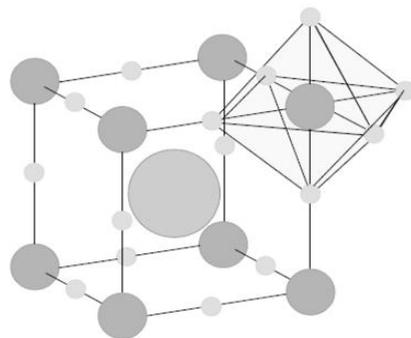
[MaríaJose.Torres@uclm.es](mailto:MaríaJose.Torres@uclm.es)

La hidrogenación catalítica selectiva de los aldehídos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados a sus correspondientes alcoholes insaturados es un proceso a partir del cual se obtienen valiosos intermedios en la producción de perfumes y productos farmacéuticos. Dicho proceso supone un reto, ya que la hidrogenación del enlace C=C se ve termodinámicamente favorecida frente a la del enlace C=O. Normalmente, estos procesos de hidrogenación se realizan en condiciones de presión y temperatura elevadas mediante catálisis convencional. En este trabajo se propone como alternativa la hidrogenación selectiva de un aldehído  $\alpha$ - $\beta$  insaturado en una celda de intercambio protónico tipo PEM en condiciones suaves.

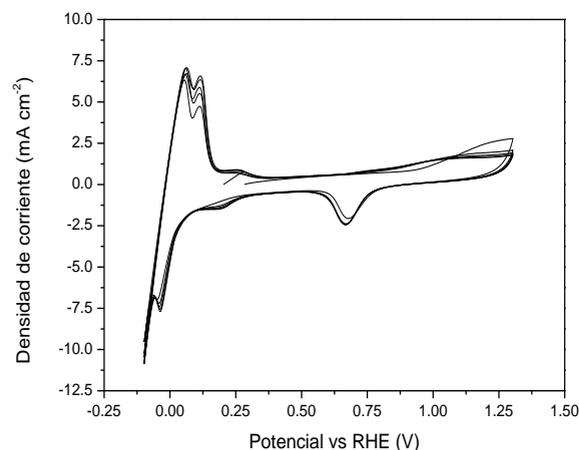
Dado que estas reacciones de hidrogenación suelen estar catalizadas por Pd, se plantea la síntesis de catalizadores basados en este metal junto o a partir de otros a los que recientemente se ha prestado mucha atención por su elevada actividad y estabilidad térmica, los óxidos tipo perovskita con estructura ABO<sub>3</sub>.

Debido a que no existen apenas estudios acerca de procesos de hidrogenación electroquímica de aldehídos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados, el objetivo principal de este trabajo es el estudio de la influencia del método y las condiciones de preparación en la estructura del catalizador sintetizado, ya que estos factores son determinantes en la selectividad del catalizador hacia uno u otro doble enlace. Para ello se llevará a cabo la caracterización físico-química de las muestras (DRX, TPR, área superficial BET, SEM, etc.) antes y después de la reacción.

De forma complementaria se caracterizarán los catalizadores y/o precursores vía electroquímica en configuración de electrodo de disco rotatorio, estudiando las reacciones de evolución y oxidación de hidrógeno (HER y HOR) y reducción de oxígeno (ORR). Estas pruebas permiten obtener datos de áreas superficiales, voltamperogramas cíclicos y lineales, interpolaciones lineales de Koutecky-Levich y curvas de Tafel, fundamentales para conocer el comportamiento de los catalizadores sintetizados.



**Figura 1.** Estructura tipo perovskita ABO<sub>3</sub>.



**Figura 2.** Voltametría cíclica en configuración EDR.

### Agradecimientos

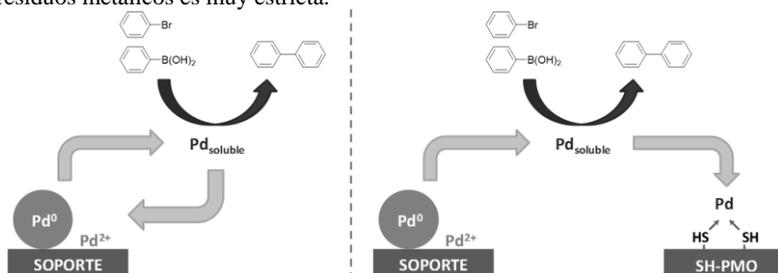
Se agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por la concesión de la beca de formación para personal investigador (FPI), así como al proyecto MINECO CQT-2013-45030.

# P38 **Uso de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos (PMOs) funcionalizados con grupos tioles como soportes para la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki**

**M.I. López, D. Esquivel, M. Mora, D. Cosano, J. Amaro, J.R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero**

*Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra. Nacional IV, km 396, 14014 Córdoba (España)*  
[q82momam@uco.es](mailto:q82momam@uco.es)

Los materiales periódicos mesoporosos organosilícicos (abreviadamente PMOs) han recibido mucha atención en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones en muchos campos de la Ciencia, tales como la catálisis, la adsorción o la biología/biomedicina, entre otros. Además de poseer altas áreas superficiales y distribuciones de tamaño de poro estrechas en el rango de los mesoporos, estos materiales se caracterizan por poseer puentes orgánicos distribuidos homogéneamente en las paredes de los poros. Esto les confiere un mayor carácter hidrofóbico que el de sus análogos silíceos y, por ello, generalmente presentan un mejor comportamiento en las aplicaciones anteriormente citadas. En esta comunicación se describe la síntesis de materiales PMOs funcionalizados con grupos tioles usando el nuevo precursor 1-tiol-1,2-bis(trietoxisilil)etano, solo o mezclado con 1,2-bis(trietoxisilil)etano. Se comprobó que los grupos tioles incorporados en la estructura eran eficientes para el atrapamiento de paladio. Los materiales obtenidos de esta forma se caracterizaron exhaustivamente mediante diferentes técnicas. Los resultados de difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y porosimetría de adsorción/desorción de nitrógeno mostraron que los materiales resultantes tenían estructuras mesoporosas hexagonales bien ordenadas, con altas áreas superficiales y distribuciones de tamaño de poro estrechas. Por otra parte, la presencia de grupos tioles y paladio se confirmó mediante espectroscopia Raman y espectroscopia de absorción atómica, respectivamente. Finalmente, estos materiales se usaron como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki, la cual permite la formación de enlaces C-C. Los resultados obtenidos revelaron que existen importantes diferencias en el comportamiento de los distintos catalizadores. Por otra parte, el uso de diversos tests de heterogeneidad, tal como el test de filtración en caliente y pruebas de envenenamiento, proporcionó un profundo conocimiento del mecanismo de la reacción y aportó evidencias de que la reacción probablemente ocurre en fase homogénea siguiendo un mecanismo de “liberación y captura” (**Esquema 1**, izquierda). Además, mediante tests de envenenamiento se comprobó que el material SH-PMO sintetizado usando solo 1-tiol-1,2-bis(trietoxisilil)etano como precursor fue particularmente eficiente para la recaptura de paladio en la disolución (**Esquema 1**, derecha). Esto podría ser útil para la eliminación de especies metálicas al final de los ciclos catalíticos, lo que garantizaría la baja contaminación de paladio en la mezcla de reacción y en los productos. Este aspecto es de gran importancia en las industrias farmacéuticas, donde la legislación sobre residuos metálicos es muy estricta.



**Esquema 1.** Representación esquemática del mecanismo de “liberación y captura” propuesto para la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki catalizada por paladio (izquierda) y efecto producido cuando el material SH-PMO se añade a la mezcla de reacción (derecha).

**Agradecimientos** Los autores agradecen las ayudas concedidas por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2013-44463-R), la Junta de Andalucía (grupo FQM-346, Proyecto P10-FQM-6181) y los Fondos Feder.

## Nuevas rutas electrocatalíticas de producción de hidrógeno de elevada pureza

P39

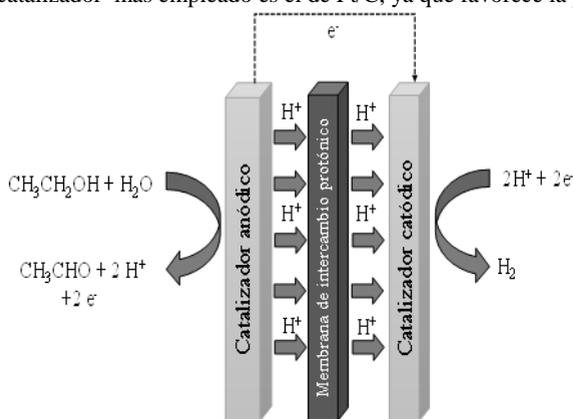
**A. B. Calcerrada, A. R. de la Osa, F. Dorado, J. L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra**

<sup>1</sup> *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla la Mancha, Avd. Camilo José Cela, 12, 13071 Ciudad Real.*

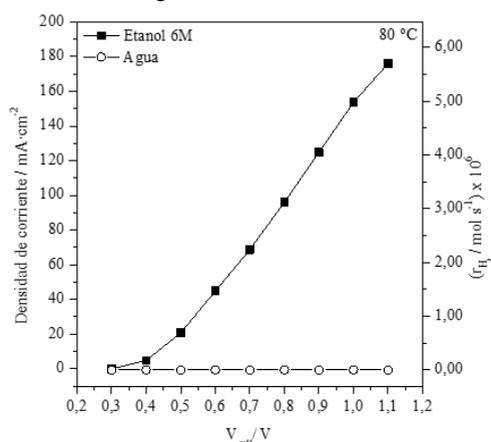
[AnaBelen.Calcerrada@uclm.es](mailto:AnaBelen.Calcerrada@uclm.es)

En los últimos años, el hidrógeno ha despertado un gran interés para ser empleado como combustible en un futuro cercano, ya que puede usarse tanto en motores de combustión como en pilas de combustible de forma respetuosa con el medio ambiente. Uno de los métodos de obtención de hidrógeno más utilizado en la industria es el reformado catalítico con vapor de metano, aunque este proceso requiere varias etapas de purificación para obtener hidrógeno adecuado (sin CO) para usarse como alimento en una celda de combustible. Sin embargo, en los últimos años, ha surgido como alternativa el reformado electroquímico de mezclas acuosas de alcoholes para la producción de hidrógeno de elevada pureza en una sola etapa de reacción/purificación, usando para ello celdas tipo PEM. La “Figura 1” muestra un esquema del proceso en medio ácido, que está basado en el uso de la corriente eléctrica para romper el enlace químico mediante la electro-oxidación del alcohol, produciendo protones (o especies hidroxilo en medio básico) en el ánodo de la celda electroquímica. Estas especies, se transfieren a través de la membrana de intercambio protónico hacia el cátodo donde se produce el hidrógeno de forma simultánea y, por tanto, separado del resto de los productos de reacción. Este sistema presenta una serie de ventajas como las bajas temperaturas de operación (inferiores a 100 °C), la posibilidad de separar simultáneamente el hidrógeno del resto de productos de reacción, utilización de energía eléctrica limpia (con un posible origen renovable); además, el sistema puede ser controlado de forma rápida e instantánea mediante la regulación de la corriente eléctrica aplicada y la propia celda electroquímica puede ser empleada para la generación de energía eléctrica a partir del hidrógeno producido, trabajando así de forma reversible. La “Figura 2” muestra una curva de polarización típica en la que se aprecia que todo el hidrógeno producido es debido al alcohol (etanol 6 M) y no al agua que se encuentra en el sistema. Por otro lado, en el eje secundario se representa el hidrógeno teórico producido según la ley de Faraday, y que fue confirmado mediante la medida del caudal volumétrico de hidrógeno obtenido en el compartimento catódico, demostrando que prácticamente toda la energía eléctrica aplicada se utiliza en producir hidrógeno.

Para llevar a cabo este proceso se sintetizan distintos tipos de catalizadores basados en platino, para el caso del ánodo, los que mejor resultan son aquellas combinaciones de Pt-Ru o Pt-Sn, entre otros y para el caso del cátodo, el catalizador más empleado es el de Pt/C, ya que favorece la producción de hidrógeno



**Figura 1**-Esquema celda de electrólisis PEM



**Figura 2**-Influencia del potencial aplicado en la producción de hidrógeno empleando PtRu/C (40-20 %)

## P40 Empleo de microondas en la reacción catalítica de eterificación de glicerina con tert-butanol

**R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, 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.*

[rafa\\_20\\_15@hotmail.com](mailto:rafa_20_15@hotmail.com)

Durante la producción de biodiesel se genera una gran cantidad de glicerina (G) como subproducto. Una alternativa prometedora para revalorizar el exceso de dicha (G) es la reacción de eterificación con olefinas o alcoholes, la cual necesita de catálisis ácida y está controlada en el equilibrio. El objetivo es la obtención de éteres, principalmente los diéteres (DTBGs) y el triéter (TTBG), conocidos como h-GBTE, los cuales al añadirse en un porcentaje de 30-40% sobre el diésel disminuyen la emisión de partículas como hidrocarburos, CO, etc. mejorando su rendimiento. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos sobre una serie de silicoaluminofosfatos sintéticos y amorfos en la reacción de eterificación de glicerina con tert-Butanol (TB) empleando calefacción por microondas y, a modo comparativo, convencional.

Los sólidos han sido sintetizados por un método sol-gel a partir de una disolución de  $\text{AlCl}_3$  con ácido ortofosfórico, variando en algunos casos la relación molar Al/P. Tras un tiempo de agitación, se adicionó a la mezcla anterior diferentes cantidades de 2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano (CSPTMS) y finalmente se adicionó  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta alcanzar un pH de 5-5.2. Los catalizadores se nombrarán CSPTMS(x)AlPO(y) seguido de la temperatura de calcinación, siendo x los mmoles de CSPTMS e y la relación molar Al/P. La acidez de los catalizadores se ha medido por valoración con NaOH, empleando fenoltaleína como indicador. La reacción se ha llevado a cabo en un microondas de la marca CEM en modo Discover (presión autógena) en las siguientes condiciones: 85 °C; 5% peso de catalizador referido al peso inicial de glicerina, 15 min y relación 4:1 TB/G. Las condiciones empleando calefacción convencional fueron las mismas, excepto la temperatura, 120 °C y el tiempo, 17h. La identificación de los productos se ha realizado a cabo mediante patrones cromatográficos y/o por CG-MS y la cuantificación por CG-FID empleando p-clorotolueno como estándar interno. Se ha utilizado 1-terbutoxi-propano-2,3-diol (MTBG-1) para obtener los factores de respuesta y se han extrapolado a los productos no comerciales (MTBG-2), DTBGs y TTBG.

El análisis textural de los sólidos indica una disminución de la superficie cuando se disminuye la cantidad de Al inicial, mientras que este cambio no fue observado al aumentar la cantidad de CSPTMS. Con todos los sólidos empleados, además de los productos de reacción (MTBG, DTBG y TTBG) se ha obtenido isobutileno (IB) procedente de la deshidratación del terbutanol. Como se puede ver en la Tabla 1, la mejor actividad, no solo por gramo sino también por  $\text{m}^2$  se obtuvo con el CSPTMS(10)AlPO(0.5)-250. Además, tanto la actividad como la selectividad a h-GTBE parecen estar relacionadas con una mayor densidad de centros ácidos. Cuando se compara el tipo de calefacción para una misma densidad de centros, se observa como a los 15 minutos empleando MW se obtiene un mejor rendimiento a los productos de interés que a las 17h con calefacción convencional. Además, cabe destacar que el  $R_{\text{h-GTBE}}$  obtenido con microondas a los 15 minutos con el sólido CSPTMS(10)AlPO(0.5)-250 es comparable a otros encontrados en literatura a tiempos de reacción muy superiores empleando calefacción convencional.

**Tabla 1.** Propiedades texturales; Densidad de centros obtenidos por valoración; conversión y rendimiento a h-GTBE obtenidos con los catalizadores estudiados.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Mesoporos (%)	Macroporos (%)	Densidad de centros ( $\text{mmol H}^+/\text{m}^2 \times 10^{-3}$ )	$X_{\text{G}}$ (% mol)	$R_{\text{h-GTBE}}$ (% mol)
CSPTMS(2.5)AlPO(1.5)-250	200.3	73	27	3.5	2.5	0.06
CSPTMS(4)AlPO(1.5)-250	210.2	88	12	4.3	7.6	0.6
CSPTMS(10)AlPO(1)-250	40.8	47	53	31.8	41.8	8.4
CSPTMS(10)AlPO(1)-250*	“	“	“	“	28.7	7.6
CSPTMS(10)AlPO(1)-310	45.3	48	52	31.0	44.5	10.3
CSPTMS(10)AlPO(0.5)-250	9	22	78	266	58.5	13.6

(\*) Valores obtenidos empleando calefacción convencional; tiempo de reacción = 17h, temperatura = 120 °C

**Agradecimientos:** MEC (ENE 2011-27017); Junta de Andalucía and FEDER funds (P11-TEP-7723).

# Síntesis y caracterización de semiconductores nanoestructurados de óxido metálicos (ZnO) dopados con tierras raras y metales de transición para aplicaciones fotocatalíticas

P41

**L. Muñoz<sup>1</sup>, C. López<sup>1</sup>, A. Sierra-Fernández<sup>1,2</sup>, O. Milosevic<sup>3</sup>, M.E. Rabanal<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química y IAAB, Escuela Politécnica Superior, Universidad Carlos III de Madrid, Avda. Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid, España.

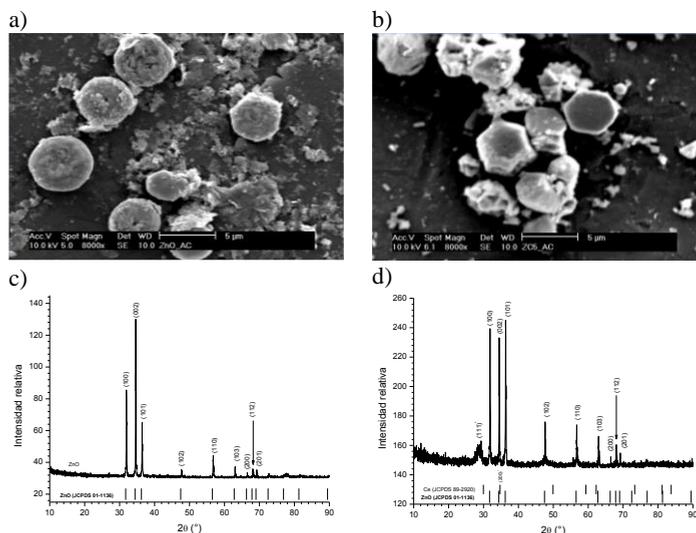
<sup>2</sup>Instituto de Geociencias (CSIC, UCM), C/ José Antonio Novais 2, 28040 Madrid, España.

<sup>3</sup>Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Knez Mihailova 35/IV, 11000, Belgrade, Serbia.

[limunozf@ing.uc3m.es](mailto:limunozf@ing.uc3m.es)

## Resumen

Mediante el método solvotérmico se han preparado nanopartículas de ZnO puro y ZnO:MT (siendo MT: Ce, Ru) a bajas temperaturas (200 °C). Como precursores se han utilizado diferentes disoluciones mixtas (H<sub>2</sub>O/EtOH = 3/22 v/v) basadas en nitratos o acetatos para las partículas de ZnO ([Zn<sup>2+</sup>] = 7 · 10<sup>-2</sup> M) dopado con Ce y cloruro de rutenio para la solución sólida ZnO:Ru (en 5-10% fracción molar, respectivamente). La caracterización estructural, química y morfológica han sido realizada mediante: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) combinada con la espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), además de la caracterización funcional a través de la determinación de la banda prohibida de energía y la actividad fotocatalítica. En la **Figura 1** se presentan las micrografías SEM y los patrones de difracción de XRD de algunas de las muestras preparadas (ZnO puro y ZnO:Ce). Mediante los patrones de difracción y los resultados de microscopía, en todos los casos se ha identificado el ZnO con estructura tipo wurzita (JCPDS nº 01-1136). Los máximos de difracción correspondientes a las fases de Ce y Ru no fueron detectados en todas las muestras preparadas, lo que significa que el metal de transición puede estar sustituyendo al Zn<sup>2+</sup> en posiciones intersticiales creando una solución sólida. Mediante la eliminación de azul de metileno en una disolución acuosa, se ha evaluado el comportamiento fotocatalítico de los sistemas sintetizados. En todos los casos se alcanzaron reducciones superiores al 50% después de 1h, demostrándose la viabilidad del sistema para aplicaciones medioambientales. Por lo tanto, se ha conseguido sintetizar nano y microestructuras basadas en ZnO, con aplicaciones fotocatalíticas mediante un procedimiento sencillo y económico.



**Figura 1.** Micrografías SEM de a) sistema ZnO puro, b) sistema híbrido ZnO@Ce. Patrón de difracción de XRD de c) sistema ZnO puro, d) sistema híbrido ZnO@Ce.

## P42 Producción de ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos (fames y faees) a partir de la microalga *nannochloropsis gaditana* mediante catálisis ácida heterogénea.

**A. Sánchez-Bayo<sup>1</sup>, G. Vicente<sup>1</sup>, L.F. Bautista<sup>1</sup>, R. Rodríguez<sup>1</sup>, V. Morales<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica. Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid*  
[alejandra.sanchezbayo@urjc.es](mailto:alejandra.sanchezbayo@urjc.es)

La producción de biodiésel a partir de microorganismos oleaginosos presenta grandes oportunidades, ya que constituye una fuente atractiva para la producción de combustibles y productos industriales renovables, no compitiendo con la alimentación humana. Para asegurarla viabilidad económica y la sostenibilidad ambiental de la biomasa microbiana como materia prima, se requiere la integración de producción y transformación en un esquema de aprovechamiento integral (biorrefinería). Para lograr este objetivo es necesario el fraccionamiento de la biomasa en sus diferentes componentes tales como lípidos, proteínas, carbohidratos, etc. y el posterior tratamiento de cada uno de ellas, o el aprovechamiento directo de la biomasa completa.

A partir de la microalga cultivada en las condiciones óptimas obtenidas a escala de laboratorio, se ha llevado a cabo la transformación directa de la fracción lipídica en biodiesel, sin etapa de extracción previa, comparándose los resultados obtenidos con los correspondientes a la biomasa comercial liofilizada.

El proceso de producción de biodiesel se ha estudiado con dos medios disolventes distintos, metanol y etanol, obteniéndose ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos (FAMES y FAEEs), respectivamente. La producción de FAMES y FAEEs se ha llevado a cabo con la resina comercial de intercambio iónico Purolite® CT-269 que actúa como catalizador ácido heterogéneo (catálisis ácida por contenido en ácidos grasos libres superior a la normativa europea EN 14214), eligiéndose este catalizador por tener un elevado valor de acidez de 6.3 meq/g y dar lugar a elevados rendimientos en este tipo de reacciones.

Las condiciones de operación empleadas para la producción de dichos ésteres se determinaron sobre la base de estudios de optimización previos: temperatura de 95°C, agitación de 900 r.p.m. y 4 h de tiempo de reacción. Se utilizó una relación másica catalizador/aceite de microalga 1,1/1 y de disolvente/aceite de microalga 70/1.

Los resultados de producción de biodiesel con metanol dieron lugar a rendimientos superiores al 70%. En caso del etanol estas conversiones fueron del 93%. En este estudio comparativo de los resultados obtenidos de las microalgas comerciales con las cultivadas permite concluir que la eliminación de agua es determinante en la producción de biodiesel.

También se ha estudiado la actividad de la resina CT-269 con ciclos sucesivos de reacción, observándose que pierde una actividad significativa tras el primer ciclo. Sin embargo ésta puede recuperar su actividad original tras un lavado con metanol y una regeneración con ácido clorhídrico.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la investigación al Ministerio de Educación y Ciencia y a la Comunidad de Madrid (CTQ2013-44447-R y P2013/ABI2783 respectivamente).

## Sistemas catalíticos avanzados para la transformación sostenible de biomasa celulósica en bioproductos de alto valor añadido

P43

**C.López-Aguado<sup>1</sup>, J. A. Melero, G. Morales, J. Iglesias, M. Paniagua, B. Hernández**

<sup>1</sup> ESCET - Universidad Rey Juan Carlos

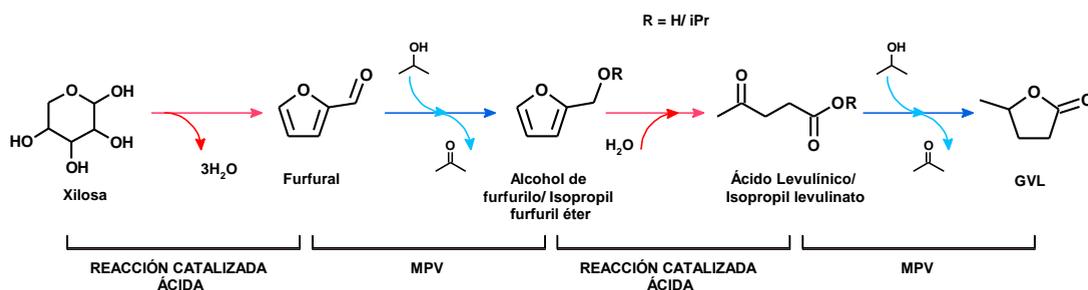
[clara.lopezaguado@urjc.es](mailto:clara.lopezaguado@urjc.es)

Los polisacáridos que se encuentran en la biomasa son, hoy en día, una de las materias primas que mayor interés están despertando como alternativa a los recursos fósiles como potencial recurso energético y para la producción de bio-productos. La lignocelulosa (celulosa, hemicelulosa y lignina) es el principal y más abundante componente de la biomasa producida por fotosíntesis. La celulosa y hemicelulosa pueden convertirse vía hidrolítica a los correspondientes azúcares de 5 y 6 átomos de carbono (glucosa y xilosa, principalmente) los cuales a su vez pueden ser transformados a biocarburos o compuestos químicos de interés mediante procesos biológicos y/o químicos que se caracterizan en general por ser procesos que implican varias etapas y que se fundamentan en la producción selectiva de moléculas base o “platform molecules” [5-hidroximetilfurfural (5-HMF), furfural (FU) y ácido levulínico (AL)].

La transformación directa de los carbohidratos a los productos de interés, sin aislar la correspondiente molécula base, realizando todas las transformaciones químicas necesarias en un único reactor, es el tipo de proceso que despierta mayor interés. En estos procesos, la reducción del número de etapas de reacción y separación implica un menor consumo de energía, haciendo los procesos de transformación más sostenibles y eficientes. Sin embargo, la dificultad del proceso catalítico se incrementa al ser necesaria la presencia simultánea de centros activos con diferente funcionalidad en el mismo medio de reacción. Por tanto, uno de los desafíos más importantes en este contexto es el desarrollo de catalizadores multifuncionales que sean capaces de catalizar con elevados rendimientos varias etapas de reacción en cascada en un único reactor. Dentro de este ámbito, nuestro grupo de investigación trabaja en el desarrollo de catalizadores multifuncionales para transformar azúcares en  $\gamma$ -valerolactona.

### Producción de $\gamma$ -valerolactona.

La  $\gamma$ -valerolactona (GVL) encuentra aplicación como producto de partida en numerosas síntesis químicas, incluyendo diversos polímeros, así como biocombustibles. La GVL se obtiene convencionalmente por hidrogenación a partir del ácido levulínico, mediante el empleo de catalizadores con fuerte actividad hidrogenante. En esta línea de investigación, se propone una nueva ruta sintética que se basa en transformar los monosacáridos de tipo pentosa (fundamentalmente, xilosa), obtenidos a partir de la despolimerización controlada del correspondiente polisacárido (hemicelulosa) presente en la biomasa lignocelulósica, en GVL. En este proceso (ver esquema de reacción), para llevar a cabo la transformación de xilosa en GVL en una única etapa de reacción, es necesaria la combinación de funcionalidades ácidas y de reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) por transferencia de hidrógeno en el mismo catalizador. Para la funcionalidad ácida se plantea la utilización de una zeolita que contenga aluminio, tal como la Al-Beta; por otro lado, las reacciones de transferencia de hidrógeno vía MPV pueden ser catalizadas por distintos metales tetraivalentes como el estaño o los elementos del grupo IV (Ti, Hf, Zr).



**Agradecimientos-** Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad y a la Comunidad de Madrid la financiación a través de los proyectos CTQ2014-52907-R y S2013/MAE-2882, respectivamente. C. López agradece al Ministerio de Economía y Competitividad la concesión de una beca FPI.

## P44 Geles de carbón dopados con cobalto como eletro-catalizadores para la reducción de CO<sub>2</sub> a hidrocarburos

**J. Castelo-Quibén<sup>1</sup>, A. Abdelwahab<sup>1</sup>, A. Elmouwahidi<sup>1</sup>, F.J. Maldonado-Hódar<sup>1</sup>, M. Pérez-Cadenas<sup>2</sup>, F. Carrasco-Marín<sup>1</sup> y A.F. Pérez-Cadenas<sup>1</sup>**

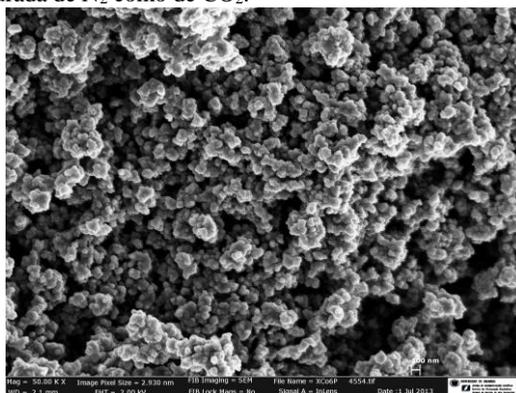
<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Materiales de Carbón, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Campus Fuentenueva s/n 18071-Granada.

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey 9, 28040-Madrid

[jesicacastelo@ugr.es](mailto:jesicacastelo@ugr.es)

El incremento de las emisiones netas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera es uno de los mayores problemas al que nos enfrentamos para el desarrollo sostenible de nuestro planeta, siendo este incremento uno de las principales causas de cambio climático. Existen varias estrategias para tratar de abordar este problema, siendo la reducción electro-catalítica del CO<sub>2</sub> a hidrocarburos, utilizando energías renovables, uno de los grandes desafíos para la investigación. En este trabajo, se muestra el comportamiento de varios tipos de geles de carbón, dopados con cobalto, diseñados para ser utilizados como electro-catalizadores del mencionado proceso. Estos geles de carbón se obtuvieron mediante carbonización de geles orgánicos, los cuales se sintetizaron mediante polimerización de disoluciones acuosas de resorcinol y formaldehído utilizando como catalizador de polimerización acetato de cobalto. Se obtuvieron por tanto aerogeles de carbón con diferentes contenidos en cobalto 1, 4 y 6% y también sus correspondientes xerogeles.

La caracterización textural se llevó a cabo mediante adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C, y microscopía electrónica de barrido (Figura 1). Para la caracterización de la química superficial se utilizó espectroscopía de fotoemisión de rayos X. Todos los materiales se caracterizaron electro-químicamente realizando las voltametrías cíclicas, y lineales de barrido, tanto en disolución saturada de N<sub>2</sub> como de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1-** Ejemplo de la morfología de los geles de carbón obtenida mediante microscopía electrónica de barrido

El comportamiento de estos electro-catalizadores se evaluó en un reactor tipo tanque, sin agitación, y trabajando en modo potenciostato con un sistema de tres electrodos. Todos los materiales fueron capaces de transformar el CO<sub>2</sub>, disuelto en una solución de KHCO<sub>3</sub>, en diferentes hidrocarburos, siendo el CH<sub>4</sub> el principal producto de reacción detectado. Los geles de carbón con mayor contenido en Co fueron naturalmente más activos. Por otro lado, tanto el tipo de porosidad como la mejor accesibilidad a los centros activos de cobalto justifican adecuadamente el comportamiento electro-catalítico de cada uno de los geles. Además, estos materiales dopados con Co muestran una selectividad hacia hidrocarburos C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> superior a la mostrada por otros geles dopados con Ni, Cu o Fe, estudiados en igualdad de condiciones, lo que los hace especialmente interesantes para esta aplicación.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con fondos FEDER, por la Junta de Andalucía (proyecto P12-RNM-2892), y el MINECO (proyecto CTQ2013-44789-R). J.C.Q. agradece a la Junta de Andalucía (proyecto P12-RNM-2892) su contrato de investigación. A.A. y A.E agradecen a la Unión Europea, programa Erasmus Mundus, su soporte económico.

## Deshidratación de sorbitol a isosorbida mediante catalizadores heterogéneos ácidos

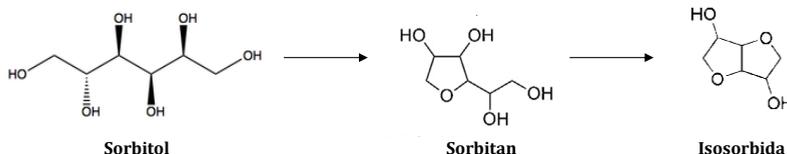
P45

**A. Cubo, R. Sánchez-Vázquez, J. Moreno, G. Morales, J. Iglesias, J.A. Melero**

*Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET). Universidad Rey Juan Carlos. C/Tulipán s/n. Móstoles. 28933. Madrid. Spain*

[alberto.cubo@urjc.es](mailto:alberto.cubo@urjc.es)

En la actualidad se está dando especial relevancia a la utilización de fuentes renovables para la síntesis de compuestos de alto valor añadido. El sorbitol es un derivado procedente de la celulosa que se obtiene mediante hidrogenación de glucosa y se considera una molécula muy versátil debido a que presenta múltiples aplicaciones como precursor de productos químicos muy valiosos, tales como alcoholes, biocombustibles y plásticos biodegradables. En particular, la isosorbida y el sorbitan, obtenidos mediante deshidratación secuencial del sorbitol (Figura 1), presentan multitud de aplicaciones comerciales e industriales en el campo de la química farmacéutica, cosmética y la síntesis de polímeros y tensoactivos.



**Figura 1.** Deshidratación de sorbitol a isosorbida.

El proceso convencional de deshidratación de sorbitol se desarrolla en presencia de ácidos minerales como el sulfúrico o el clorhídrico. Sin embargo, esto presenta importantes inconvenientes, tanto operativos (corrosión de equipos y contaminación del producto) como desde el punto de vista ambiental, ya que se generan grandes cantidades de residuos durante su neutralización. El desarrollo de catalizadores ácidos heterogéneos alternativos a estos catalizadores homogéneos, que presenten elevada actividad y estabilidad es un importante área de investigación. En este trabajo presentamos los resultados obtenidos en la deshidratación de sorbitol a isosorbida, en ausencia de disolvente, esto es, en fase fundida, y empleando diferentes tipos de catalizadores ácidos heterogéneos. Las principales variables evaluadas han sido la fortaleza ácida, la estructura porosa y la hidrofobicidad de los materiales catalizadores.

### Plan de Trabajo

En este trabajo se ha realizado el estudio comparativo de diferentes catalizadores ácidos heterogéneos, incluyendo sílices funcionalizadas con grupos ácidos de tipo sulfónico, como Pr-SO<sub>3</sub>H-SBA-15 con distintos porcentajes de grupo orgánico, la resina comercial Amberlyst-70, y el material híbrido resina ácida-sílice SAC-13. Además, se ha estudiado el comportamiento catalítico de diferentes zeolitas (aluminosilicatos) en forma ácida, incluyendo las estructuras MFI, FAU y BEA. Para estos catalizadores se ha evaluado tanto el rendimiento obtenido hacia la obtención de los dos principales productos (sorbitan e isosorbida) como la conversión del sustrato, el sorbitol. Los ensayos catalíticos de deshidratación de sorbitol se realizaron a 170°C, bajo presión autógena, en un reactor discontinuo agitado de 10 mL de capacidad, mezclando 3 g de sorbitol y 0,15 g de catalizador. El medio de reacción fue analizado mediante HPLC (Hi-Plex H<sup>+</sup>) y GC (CP-SIL 5CB), tras la derivatización del medio de reacción con trimetil clorosilano. Los resultados obtenidos indican que la primera de las transformaciones, la que da lugar a sorbitan mediante deshidratación de sorbitol, es muy rápida, lográndose conversiones por encima del 80% del reactivo en pocas horas de reacción. Por el contrario, la segunda de las etapas, la deshidratación de sorbitan a isosorbida, es más lenta y difícil, requiriendo una mayor carga y fortaleza ácida para lograr rendimientos apreciables hacia dicho producto de reacción. Entre los catalizadores ensayados, los materiales funcionalizados con grupos ácidos de tipo sulfónico presentan el mejor comportamiento catalítico, pero carecen su regeneración por calcinación no es viable. Por el contrario, las zeolitas presentan comparativamente un peor comportamiento catalítico, aunque mejor regenerabilidad, siendo el tamaño de poro un parámetro esencial que condiciona la actividad intrínseca de estos materiales.

**Agradecimientos**-Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad y a la Comunidad de Madrid la financiación a través de los proyectos CTQ2014-52907-R y S2013/MAE-2882, respectivamente





## LISTADO DE PARTICIPANTES

<b>Asistente</b>	<b>Afiliación</b>
Adelaida Perea Cachero	Universidad de Zaragoza (INA)
Adrián Barroso Bogeat	Universidad de Cádiz
Adrián Esteban Arranz	Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED)
Adrián QuindimilRengel	Universidad del País Vasco (UPV-EHU)
Adriana Morales Marín	Universidad del País Vasco (UPV-EHU)
Ainara Moral Larrasoña	Universidad Pública de Navarra
Alba María García - Minguillán García	Universidad Rey Juan Carlos
Alberto Cubo Contreras	Universidad Rey Juan Carlos
Alberto Fernández - Arroyo Naranjo	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Alberto Romero Camacho	Universidad de Valladolid
Alejandra Sánchez - Bayo Álvarez	Universidad Rey Juan Carlos
Almudena Parejas Barranco	Universidad de Córdoba
Ana Belén Calcerrada Martínez	Universidad de Castilla - La Mancha
Ana Cornejo Fernández - Gao	Universidad de Sevilla (US) - Centro de Investigación (CIC) CEPESA
Ana Raquel de la Osa Puebla	Universidad de Castilla - La Mancha
Andoni Choya Atencia	Universidad del País Vasco (UPV-EHU)
Ane Egaña Agote	UPV/EHU, Univesidad de Navarra
Antonio de Lucas Consuegra	Universidad de Castilla - La Mancha
Antonio Nieto - Márquez Ballesteros	Universidad Politécnica de Madrid
Arantxa Davó Quiñonero	Universidad de Alicante
Beñat Pereda Ayo	Universidad del País Vasco
Carmen Pilar Jiménez Gómez	Universidad de Málaga

César Augusto Jaramillo Páez	Universidad de Sevilla (CSIC)
Christian WitteeLopes	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Clara López Aguado	Universidad Rey Juan Carlos
Cristina Cerdá Moreno	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Cristina García Sancho	Universidad de Málaga
Daniel Ballesteros Plata	Universidad de Málaga
Daniel Cosano Hidalgo	Universidad de Córdoba
Daniel Delgado Muñoz	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Daniel Goma Jiménez	Universidad de Cádiz
Daniel Román González	Universidad de Valladolid
Daniel Sastre Quemada	IMDEA Energía
Diego Garcés Alonso	Universidad de Oviedo
Elena María Jiménez Barrera	Universidad de Sevilla - Instituto de Materiales
Elena Rodríguez Aguado	Universidad de Málaga
Estefanía Fernández Villanueva	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Estela Ruiz López	Universidad de Castilla - La Mancha
Esther Bailón García	Universidad de Granada
Fátima Azar	Universidad de Alicante
FrancineBertella	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Gema Gómez Pozuelo	Universidad Rey Juan Carlos
Giovanni Lemes Pacheco	Universidad de La Laguna
Héctor Hernando Marcos	IMDEA Energía
Iñigo Pérez Miqueo	Universidad del País Vasco (UPV-EHU)
Javier Díez Ramírez	Universidad de Castilla - La Mancha

Javier García Martínez	Molecular NanotechnologyLab
Javier Lasobras Laguna	Universidad de Zaragoza
Jesica Castelo Quibén	Universidad de Granada
Jesús Hidalgo Carrillo	Universidad de Córdoba
Jon AnderOnrubia Calvo	Universidad del País Vasco (UPV-EHU)
Jordi Toda Calderón	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Jorge Quesada Sánchez	Universidad de Oviedo
Jorge Simancas Coloma	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
José Luis Cerrillo Olmo	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
José Luis Santos Muñoz	Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC)
José Luis Valverde	Universidad de Castilla - La Mancha
José Manuel López Nieto	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Juan Carlos Martínez Munuera	Universidad de Alicante
Juan Carlos Serrano	AbengoaReserach
Juan José Sánchez Gil	Universidad de Cádiz
Juan Ramón González Velasco	Universidad del País Vasco (UPV-EHU)
Julia María Raez Tajuelo	Universidad Rey Juan Carlos
Karen Cecilia Pájaro Ávila	Universidad Autónoma de Madrid/ICP
Lamia Nadji	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Lidia Muñoz Fernández	Universidad Carlos III
Lidia Ruiz Rodríguez	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Luis Alemany Arrebola	Universidad de Málaga
Luis Miguel Sanz Moral	Universidad de Valladolid
Maitane Urrutxua	Universidad del País Vasco (UPV-EHU)

Manuel Mora	Universidad de Córdoba
María Ángeles Romero Vázquez	CEPSA
María del Pilar Tarifa Sánchez	Universidad de Zaragoza (INA)
María del Prado Lavín López	Universidad de Castilla - La Mancha
María del Rocío Díaz Rey	Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC
María Dolores Esquivel Merino	Universidad de Córdoba
María Fernández López	Universidad de Castilla - La Mancha
María José Ginés Molina	Universidad de Málaga
María José Torres Gómez - Calcerrada	Universidad de Castilla - La Mancha
María Linares Serrano	Universidad Rey Juan Carlos
María López Domínguez	Universidad Rey Juan Carlos
María Puig Gamero	Universidad de Castilla - La Mancha
Marina Cortés Reyes	Universidad de Málaga
Marina Pinzón García	Universidad de Málaga
Marta Evelia Martínez Armero	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Marvin Chávez Sifontes	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
MeriemChenouf	Universidad de Sevilla
Miryam Gil Calvo	Universidad del País Vasco (UPV-EHU)
Nuria Martín García	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Patricia Reñones Brasa	IMDEA Energía
Patricia Ugarte Elhombre	Universidad de Zaragoza
Pedro Leo Llorente	Universidad Rey Juan Carlos
Rafael Carlos Estévez Toledano	Universidad de Córdoba
Rafael Castillo Barrero	Universidad de Sevilla (CSIC)

Reus TiagoRigo	Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC)
Sandra Gómez de la Fuente	Universidad de Málaga
Sandra Lillo Botella	Universidad de Alicante
Santiago Gutiérrez Rubio	IMDEA Energía
Sergio Jiménez Sánchez	IMDEA Energía
Sergio Muñoz Palacios	Universidad de Valladolid
Susana Fernández García	Universidad de Cádiz
Verónica Torregrosa Rivero	Universidad de Alicante
Vicente Juan MargaritBenavent	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Víctor Javier Reguero Sanz	IMDEA Materiales
Vincent Blay Roger	Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)
Virginia Alcalde Santiago	Universidad de Alicante
XianyunLiu	IREC - Universidad de Barcelona



**II Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT**

Primera Edición, 2016  
ISBN: 978-84-608-8766-9