

**ACTAS DE LA  
REUNIÓN DE LA SOCIEDAD  
ESPAÑOLA DE CATÁLISIS  
SECAT '09**



# SECAT '09

Ciudad Real, 29 Junio - 1 Julio

## ACTAS DE LA REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS

Nuevas Fronteras  
de la Catálisis

ORGANIZA:



Departamento de Ingeniería Química  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Castilla La Mancha



Grupo Pacífico, S. A.  
Avda. General Perón, 8, 6º A y B - 28020 Madrid

ISBN: 978-84-692-3159-3  
Depósito legal: M-26285-2009

Impresión: Logic Artes Gráficas, S.L.L.

# SECAT '09

Ciudad Real, 29 Junio - 1 Julio

## REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS

### Organizada por:

Departamento de Ingeniería Química  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Castilla la Mancha

Sociedad Española de Catálisis, SECAT

### Con el Patrocinio de las Instituciones:

- MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN
- CONSEJERÍA DE EDUCACIÓN Y CIENCIA DE LA JUNTA DE CASTILLA LA MANCHA
- DIPUTACIÓN DE CIUDAD REAL
- AYUNTAMIENTO DE CIUDAD REAL
- UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA (Departamento de Ingeniería Química, Vicerrectorado del Campus de Ciudad Real y Cooperación Cultural y Facultad de Ciencias Químicas)

### Con el Patrocinio de las Empresas:

- CEPSA
- MERVILAB
- REPSOL-YPF

### Con la Colaboración de las Entidades:

- AGECAM
- ALQUIMIA
- BONSAITECH
- CAJA RURAL DE CIUDAD REAL

- CENTRO NACIONAL DE EXPERIMENTACIÓN EN TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO Y PILAS DE COMBUSTIBLE
- CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)
- ELCOGAS
- IBERFLUID
- IESMAT
- INSTITUTO MUNICIPAL DE PROMOCIÓN ECONÓMICA, FORMACIÓN Y EMPLEO DE CIUDAD REAL
- TA INSTRUMENTS

### **Con la Participación de la empresa:**

- PID Eng & Tech

# SECAT '09

Ciudad Real, 29 Junio - 1 Julio

## REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS

### Sede de la Reunión:

Parainfo Luis Arroyo

Universidad de Castilla-la Mancha (UCLM)

Organizadores: Departamento de Ingeniería Química, UCLM  
Sociedad Española de Catálisis

### Comité Organizador:

COMITÉ LOCAL    Antonio de Lucas Martínez (Presidente Honorífico)  
                         Jose Luis Valverde Palomino (Presidente)  
                         Paula Sánchez Paredes (Organizadora de la Escuela de Catálisis)  
                         Amaya Romero Izquierdo (Secretaria)  
                         Antonio de Lucas Consuegra (Secretario)  
                         Ana Raquel de la Osa Puebla  
                         Angel Caravaca Huertas  
                         Antonio Nieto-Márquez Ballesteros  
                         Antonio Otero Montero  
                         Carmen Jiménez Borja  
                         Fernando Dorado Fernández  
                         Inmaculada Espartero Poblete  
                         Maria Jesús Ramos Marcos  
                         Nuria Rojas García-Pardo  
                         Rocío Gómez-Pimpollo Tusset  
                         Sonia Gil Villarino  
                         Vicente Jiménez Cotillas

### REPRESENTANTES DE LA SECAT

Juan Ramón González Velasco (Presidente)  
Enrique Sastre de Andrés (Secretario)

# SECAT '09

Ciudad Real, 29 Junio - 1 Julio

## Comité Científico (revisores de trabajos presentados):

Luis José Alemany Arrebola	Universidad de Málaga
Serafín Bernal Márquez	Universidad de Cantabria
Javier Bilbao Elorriaga	Universidad del País Vasco
Carmen Blanco Delgado	Universidad de Cantabria
Teresa Blasco Lanzuela	Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC
Juan Manuel Campelo Pérez	Universidad de Córdoba
José Antonio Casas de Pedro	Universidad Autónoma de Madrid
Avelino Corma Canós	Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC
Fernando Dorado Fernández	Universidad de Castilla La Mancha
Jose Luis García Fierro	Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid
José Antonio González Marcos	Universidad del País Vasco
Jose María Guil Pinto	Instituto de Química Física Rocasolano CSIC
Narcis Homs Martí	Universidad de Barcelona
Jose Manuel López Nieto	Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC
Jose María Marinas Rubio	Universidad de Córdoba
Carlos Márquez Álvarez	Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid
Mario Montes Ramírez	Universidad del País Vasco
Antonio Monzón Bescós	Universidad de Zaragoza
Salvador Ordóñez García	Universidad de Oviedo
Joaquín Pérez Pariente	Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid
Fernando Rey García	Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC
Vicente Rives Arnau	Universidad de Salamanca
Francisco Rodríguez Reinoso	Universidad de Alicante
Amaya Romero Izquierdo	Universidad de Castilla La Mancha
Pilar Salagre Carnero	Universidad Rovira i Virgili
Paula Sánchez Paredes	Universidad de Castilla La Mancha
Aurora Santos López	Universidad Complutense
Enrique Sastre de Andrés	Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid
David Serrano Granados	Instituto Madrileño de Estudios Avanzados
María Angeles Uguina Zamorano	Universidad Complutense
Rafael Van Grieken Salvador	Universidad Rey Juan Carlos

## PRÓLOGO

Tras la celebración de la Reunión Bianual de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT) en Bilbao en el año 2007, se encomendó al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha la organización de la correspondiente al año 2009.

El compromiso que adquirimos hace ahora dos años exactamente es para nosotros un motivo de gran satisfacción, no solo por la confianza depositada por la Sociedad sino por el hecho de que se nos da la oportunidad de dar a conocer a la comunidad catalítica española nuestras capacidades en los diferentes campos de la catálisis que tratamos, y las instalaciones donde llevamos a cabo las diferentes investigaciones.

Como en años anteriores, esperamos que este evento sea el foro en el que se vuelva a mostrar el estado de la catálisis en España, como rama científica de primer orden a escala internacional, y en el que coincidan, como en ocasiones anteriores, los científicos españoles más destacados en esta área de conocimiento, además de otros extranjeros de relevancia internacional. Deseamos también que, como en ediciones anteriores, la Reunión destaque, no solo por el elevado nivel científico de los trabajos presentados sino que sirva de foro para discusiones e intercambios de experiencias, en un ambiente distendido como es norma entre los miembros de la Sociedad, que generen nuevas colaboraciones o ideas a desarrollar en el futuro.

El lema de este congreso NUEVAS FRONTERAS DE LA CATÁLISIS pretende resumir, como se hizo en anteriores Reuniones, las principales actividades del grupo de investigación organizador en los campos de la promoción electroquímica de la catálisis y aplicaciones catalíticas de las nanoestructuras de carbono. Para cumplir con esta idea, se cuenta con la participación de los profesores: Contastinos Vayenas, de la Universidad de Patras (Grecia), descubridor del fenómeno de la promoción electroquímica de la catálisis; Mark Keane, de la Universidad Heriot-Watt (Gran Bretaña), experto en el desarrollo de la catálisis con nanoestructuras de carbono; y Harry Bitter, de la Universidad de Utrecht (Holanda), perteneciente a uno de los grupos punteros a escala mundial en la síntesis de nanoestructuras de carbono y su uso en procesos de tanto interés industrial como el de Fischer-Tropsch. Asimismo, participa, dado el carácter aplicado del grupo organizador, la presencia del Director del recién creado CENTRO NACIONAL DE EXPERIMENTACIÓN DE TECNOLOGÍAS DEL HIDRÓGENO Y PILAS DE COMBUSTIBLE, Manuel Montes, que expondrá las líneas de actuación fundamental de este centro y las oportunidades laborales que pueden abrirse para investigadores interesados en el mundo del hidrógeno. En la Mesa Redonda titulada: PRÁCTICA INDUSTRIAL DE LA CATÁLISIS, participan técnicos e investigadores de las empresas CEPSA (Jesús Javier Lázaro), REPSOL-YPF (Antonio Ramírez) y ELCOGAS (Francisco García Peña), que tratarán aspectos como la D+i catalítica en la Industria, operación de procesos industriales en los que intervienen catalizadores y análisis de un caso práctico de cambio del catalizador de un reactor industrial, respectivamente. Se cuenta también con la presencia del profesor Philippe Vernoux, del Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques UMR 3080 CNRS / SAINT-GOBAIN CREE, cuya Keynote versará sobre las diferencias existentes entre la investigación que se realiza en las instituciones públicas y la que se hace en instituciones privadas.

El programa científico se completa con un número muy importante de trabajos seleccionados por el Comité Científico: 3 Keynotes, 73 Comunicaciones Orales y 99 Comunicaciones en for-

ma de Póster, consecuencia del esfuerzo y dedicación a la investigación de todos los participantes en la Reunión.

Asimismo, esperamos que un porcentaje importante de los asistentes sean jóvenes investigadores que son los que en los próximos años moverán este campo de conocimiento a sus cotas más altas, tanto de desarrollo científico como tecnológico; no en vano, muchos de ellos tendrán en la industria la prolongación de su vida académica donde aprovecharán, sin duda, los conocimientos adquiridos durante su etapa formativa.

Como suele ser habitual, se ha organizado una Escuela de Verano que se celebrará los días 2,3 y 4 de Julio en la misma sede de la Reunión. Aparte de contar con la presencia de profesorado extranjero y nacional de primer nivel, se han incorporado actividades prácticas que pueden resultar de interés para los asistentes. Así, se ha organizado una visita guiada por Técnicos de la empresa REPSOL-YPF a algunos de los procesos de conversión catalítica de la Refinería de Puertollano, y la realización de prácticas de simulación para el estudio termodinámico de reacciones químicas y el cálculo de reactores de lecho fijo y mezcla completa.

El Comité Organizador desea, en primer lugar, expresar las gracias a la Junta Directiva de la SECAT, y por extensión a todos sus miembros, por su apoyo e interés y por su tiempo y esfuerzo para que la Reunión de Ciudad Real haya sido posible. También he de expresar mi reconocimiento por su colaboración y ayuda financiera a los siguientes organismos oficiales: Ministerio de Ciencia e Innovación, Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha, Diputación de Ciudad Real, Ayuntamiento de Ciudad Real, Agencia de la Energía de Castilla-La Mancha (AGECAM), Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), especialmente al Vicerrector del Campus de Ciudad Real y Cooperación Cultural, Francisco Alía Miranda, y a su responsable de gabinete, Nuria Torrente Morales, y su Facultad de Ciencias Químicas, Centro Nacional de Experimentación de Tecnologías del Hidrógeno y Pilas de Combustible, Instituto Municipal de Promoción Económica, Formación y Empleo de Ciudad Real (IMPEFE) y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Y a las siguientes entidades privadas: CEPESA, REPSOL-YPF, MERVILAB, ELCOGAS, ALQUIMIA Soluciones Ambientales, CAJA RURAL de Ciudad Real, BONSAITECH, IESMAT, IBERFLUID, TA INSTRUMENTS y PID Eng&Tech.

Finalmente, una mención especial a todos los jóvenes investigadores del Laboratorio de Catálisis del Departamento de Ingeniería Química de la UCLM que han colaborado de forma desinteresada en la organización del evento; al Grupo Pacífico (especialmente, a Carine Sainte Rose) que ha actuado como Secretaría Técnica de la Reunión, por su ayuda y comprensión ante todos los problemas que se plantearon durante la organización de la misma, y, particularmente, a todos los investigadores que con sus trabajos y aportaciones han justificado la Reunión.

También quiero expresar dos deseos: que este evento fomente aún más la actividad científica española en el mundo de la catálisis y que sirva, como viene siendo habitual en Reuniones anteriores, para estrechar y fomentar lazos personales entre todos nosotros.

En Ciudad Real, a 15 de Mayo de 2009

EL COMITÉ ORGANIZADOR

**ÍNDICE DE TRABAJOS**

<b>CONFERENCIAS PLENARIAS.....</b>	<b>1</b>
CP-01 CARBON NANOFIBERS/TUBES A VERSATILE SUPPORT AND CATALYST <i>Johannes H. Bitter</i> .....	3
CP-02 USE OF GOLD CATALYSTS TO PROMOTE ULTRA-SELECTIVE HYDROGENATION <i>Mark A. Keane</i> .....	5
CP-03 PROMOTION, ELECTROCHEMICAL PROMOTION, SPILLOVER AND METAL-SUPPORT INTERACTIONS <i>Constantinos G. Vayenas</i> .....	7
<b>KEYNOTE.....</b>	<b>9</b>
K-01 PRIVATE VERSUS ACADEMIC RESEARCH. SYNERGY BETWEEN FUNDAMENTAL AND APPLIED STUDIES. <i>Philippe Vernoux</i> .....	11
<b>MESA REDONDA: PRÁCTICA INDUSTRIAL DE LA CATÁLISIS .....</b>	<b>13</b>
M-01 CAMBIO DE CATALIZADOR: EXPERIENCIA DE GICC ELCOGAS CON HIDRÓLISIS DE COS <i>Francisco García</i> .....	15
M-02 LA INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS EN LA INDUSTRIA. EXPERIENCIA DE CEPESA <i>Jesús Lázaro Muñoz</i> .....	19
M-03 UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO EN LECHO FLUIDO (FCC) <i>Antonio Ramírez</i> .....	27
<b>COMUNICACIONES ORALES .....</b>	<b>31</b>
O-01 ESTUDIO DE UN CATALIZADOR RH/CEO <sub>2</sub> (PR)/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PARA DESCOMPOSICIÓN DE N <sub>2</sub> O EN PRESENCIA DE NO, O <sub>2</sub> Y H <sub>2</sub> O. <i>S. Parres-Esclapez, A. Bueno-López, M. J. Illán-Gómez,</i> <i>C. Salinas-Martínez de Lecea,</i> .....	33
O-02 RELACIÓN ENTRE EL COMPORTAMIENTO NSR DE CATALIZADORES MONOLÍTICOS Pt-Ba-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y SUS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS <i>B. Pereda-Ayo, D. Divakar, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco</i> .....	35

---

O-03	CATALIZADORES DE COBALTO Y NÍQUEL CON BAJO CONTENIDO METÁLICO PARA EL REFORMADO SECO DE METANO <i>D. San José-Alonso, J. Juan Juan, M. J. Illán-Gómez, M. C. Román Martínez</i> .....	37
O-04	HIDRODECLORACIÓN DE 4-CLOROFENOL CON CATALIZADORES BASADOS EN METALES NOBLES SOPORTADOS EN ARCILLAS PILAREADAS <i>C.B. Molina, A. H. Pizarro, J. A. Casas, J. J. Rodríguez</i> .....	39
O-05	OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO SOBRE UN CATALIZADOR $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ EN REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO REDOX <i>V. Bescós, M. P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez</i> .....	41
O-06	ESTUDIO DE LA AROMATIZACIÓN DE METANO EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS <i>M. P. Gimeno, J. Soler, M. Menéndez, J. Herguido</i> .....	43
O-07	DESHIDROGENIZACIÓN DE PROPANO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO Y MEMBRANA DE FIBRA HUECA <i>M. P. Gimeno, Z. Wu, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, K. Li</i> .....	45
O-08	DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE CICLOHEXANOL A CICLOHEXANONA CON CATALIZADORES DE Cu-Cr <i>A. Romero, A. Santos, E. de la Parra, E. Simón y P. Yustos</i> .....	47
O-09	PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR REFORMADO OXIDATIVO DE DIESEL SOBRE CATALIZADORES DERIVADOS DE $\text{LaCo}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ (M = Ru, Fe) y $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$ (M = Gd, Ca) <i>N. Mota, M.C. Álvarez-Galván, R. M. Navarro, F. Rosa, J. L. G. Fierro</i> .....	49
O-10	HIDRODECLORACIÓN DE CLOROMETANOS EN FASE GAS CON CATALIZADORES DE PALADIO/CARBÓN ACTIVO <i>M. Martín-Martínez, M.A. Álvarez-Montero, L.M. Gómez-Sainero, F. Heras, J.J. Rodríguez</i> .....	51
O-11	INFLUENCIA DEL AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA SOBRE EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE SAPO-34 EN EL PROCESO MTO <i>T. Álvaro, D. Cocina, M. Grande-Casas, B. Onida, C. Márquez-Álvarez y E. Sastre</i> .....	53
O-12	ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH CON CATALIZADORES DE RUTENIO <i>J. M. González-Carballo, R. Ladera, F. J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, S. Rojas y J. L. G. Fierro</i> .....	55

O-13	DESARROLLO DE NUEVOS REACTORES CATALÍTICOS ESTRUCTURADOS BASADOS EN MATERIALES NANOCARBONOSOS SOBRE SOPORTES METÁLICOS. <i>N. Latorre, C. Royo, V. Martínez-Hansen, E. Romeo, E. García-Bordejé, A. Monzón</i> .....	57
O-14	PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE COMPUESTOS OXIGENADOS MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA <i>A. Valiente, J. A. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo</i> .....	59
O-15	REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE BIOETANOL SOBRE CATALIZADORES DE Ni Y Co. INFLUENCIA DEL SOPORTE Y DEL MÉTODO DE INCORPORACIÓN DEL Ni Y Co. <i>S. Sayas, J. F. Da Costa-Serra, A. Chica</i> .....	61
O-16	COMPARACIÓN DE SORBENTES DE CO <sub>2</sub> BASADOS EN CaO PARA PRODUCCIÓN DE H <sub>2</sub> POR REFORMADO CON VAPOR DE OXIGENADOS CON CAPTURA IN SITU DE CO <sub>2</sub> <i>A. Remiro, J. Vicente, A. Atutxa, A.G. Gayubo, J. Bilbao</i> .....	63
O-17	REACCIÓN DE HENRY CATALIZADA CON SEPIOLITA EN MEDIO ACUOSO <i>M. Mora, M<sup>a</sup> D. Esquivel, M<sup>a</sup> A. Carmona, M<sup>a</sup> I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, J. R. Ruiz</i> .....	65
O-18	EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS CON HIDROPEROXIDOS ORGÁNICOS SOBRE ZEOLITA TS-1 CON POROSIDAD JERARQUIZADA <i>D. P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, I. Moreno</i> .....	67
O-19	HIDROTALCITAS DE Mg, Al Y Fe COMO CATALIZADORES BÁSICOS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN <i>M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordóñez, S. Bennici, A. Auroux</i> .....	69
O-20	ADSORCIÓN DE COMPUESTOS CLORADOS SOBRE ÓXIDOS MIXTOS Ce-Zr Y Mn-Zr : CORRELACIÓN CON LA ACTIVIDAD COMO CATALIZADORES DE COMBUSTIÓN <i>M. R. Cuervo, B. de Rivas, E. Díaz, R. López-Fonseca, S. Ordóñez, J. I. Gutiérrez-Ortiz</i> .....	71
O-21	COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE CATALIZADORES BASADOS EN Ni, Co Y Rh EN EL REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL <i>J. Vicente, A. Remiro, A. Atutxa, J. Ereña, A. G. Gayubo y J. Bilbao</i> .....	73
O-22	EFFECTO DE LA ESTRUCTURA DE LAS RESINAS ÁCIDAS EN LA CONVERSIÓN DE ETANOL EN ETIL OCTIL ÉTER <i>S. Pros, R. Bingué, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité, J. F. Izquierdo, F. Cunill</i> .....	75

---

O-23	HIDROGENACIÓN QUIMIOSELECTIVA DE CROTONALDEHIDO SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO SOBRE DIFERENTES ÓXIDOS METÁLICOS. <i>J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J. M. Marinas, M. A. Aramendia, F. J. Urbano</i> .....	77
O-24	OBTENCIÓN DE FENOL POR HIDROXILACIÓN DE BENCENO, EN PRESENCIA DE N <sub>2</sub> O, EMPLEANDO FOSFATOS DE ALUMINIO-HIERRO COMO CATALIZADORES <i>R. Navarro, F. M. Bautista, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas</i> .....	79
O-25	CATALIZADORES ÁCIDOS MESOESTRUCTURADOS CON GRUPOS SULFÓNICO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL <i>J. Iglesias, J. A. Melero, L. F. Bautista, G. Morales, R. Sánchez</i> .....	81
O-26	UTILIZACIÓN DE SOPORTES MICRO O MESOPOROSOS EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS EN CONTINUO EN AGUAS NATURALES <i>A. E. Palomares, C. Franch, A. Corma</i> .....	83
O-27	EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN EN CATALIZADORES PT/TIO <sub>2</sub> PARA LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CROTONALDEHÍDO <i>J. Ruiz Martínez, J. Solla Gullón, A. a López Cudero, A. Sepúlveda Escribano, A. Aldaz, F. Rodríguez Reinoso</i> .....	85
O-28	CATALIZADORES PT/TIO <sub>2</sub> EN APLICACIONES TERAPÉUTICAS <i>A. Martínez-Ferre, D. Pastor, M. C. Viso-León, S. Martínez, M. Alvarez, T. López, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso</i> .....	87
O-29	DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE METANO POR MEDIO DE SISTEMAS BASADOS EN COBALTO. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS <i>V. A. de la Peña O'Shea, P. Jana, D. Serrano</i> .....	89
O-30	EFFECTO DEL Pt EN LA ESTABILIDAD DE CATALIZADORES SOPORTADOS CONTENIENDO NÍQUEL PARA EL REFORMADO SECO DE METANO <i>M. García-Diéguez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia y L. J. Alemany</i> .....	91
O-31	CATALIZADORES NSR-MEJORADOS PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO <sub>x</sub> y SOOT <i>I. S. Pieta, M. García-Diéguez, M. C. Herrera, M. A. Larrubia y L. J. Alemany</i> .....	93
O-32	ESTUDIO DRIFTS-MS OPERANDO DE TPR DE <sup>12</sup> CO Y <sup>13</sup> CO SOBRE UN CATALIZADOR DE COBRE SOPORTADO EN CERIA <i>A. López Cámara, P. Bera, A. Hornés, A. Martínez-Arias</i> .....	95

O-33	AMONOXIDACIÓN DE ETANO Y PROPANO SOBRE CATALIZADORES DE SbVNb SOPORTADOS EN $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>E. Rojas, M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares</i> .....	97
O-34	OXIDACIÓN PARCIAL DE PROPANO UTILIZANDO CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS MoVNbTeO SOPORTADOS EN $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>R. López, M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares</i> .....	99
O-35	INFLUENCIA DE LA MODIFICACION DEL SOPORTE SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES DE Fe SOBRE CARBÓN ACTIVO EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA <i>G. Pliego, J. A. Zazo, J. A. Casas, J. J. Rodríguez</i> .....	101
O-36	CATALIZADORES HÍBRIDOS PREPARADOS CON NUEVOS MATERIALES DE CARBÓN <i>M. Pérez-Cadenas, C. C. Gheorghiu, M. C. Román-Martínez y C. Salinas-Martínez de Lecea</i> .....	103
O-37	NUEVO PROTOCOLO DE SINTESIS DE HIDROCALUMITAS Y SU APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE BENZILIDENACETONA <i>I. Cota, E. Ramirez, F. Medina, G. Layrac, D. Tichit</i> .....	105
O-38	INFLUENCIA DEL PRECURSOR DE ANTIMONIO EN LA SÍNTESIS HIDROTERMAL DE CATALIZADORES Mo-V-Sb <i>S. Hernández, H. Martínez, F. Ivars, J. M. López Nieto</i> .....	107
O-39	ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE H <sub>2</sub> S MEDIANTE XAS Y RAMAN EN CONDICIONES DE REACCION <i>M. D. Soriano, J. P. Holgado, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, P. Concepción, A. Caballero, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López-Nieto</i> .....	109
O-40	HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO CON CATALIZADORES BASADOS EN Ni <sub>2</sub> P <i>J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López</i> .....	111
O-41	MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICOS-INORGÁNICOS SINTETIZADOS A pH NEUTRO EN AUSENCIA DE AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA <i>A. Corma, U. Díaz, T. García, A. Vélty</i> .....	113
O-42	ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS Nu-6(1) Y Nu-6(2) <i>A. Galve, P. Gorgojo, C. Téllez, J. Coronas</i> .....	115

O-43	ESTUDIOS DE COMBUSTIÓN DE ETANOL MEDIANTE CATALIZADORES Pt/NANOTUBOS DE TITANIA <i>A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, V. Meynen, P. Cool, F. Rodríguez-Reinoso</i> .....	117
O-44	HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE BUTIRONITRILLO SOBRE CATALIZADORES DE Ni SOPORTADO EN NANOESFERAS DE CARBONO Y CARBONO-NITRÓGENO <i>A. Nieto-Márquez, D. Toledano, A. Romero, J. L. Valverde</i> .....	119
O-45	SÍNTESIS DE NANOFIBRAS DE CARBONO A ESCALA DE PLANTA PILOTO: INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS. <i>V. Jiménez, J. A. Díaz, P. Sánchez, J. L. Valverde, A. Romero</i> .....	121
O-46	CATALIZADORES DE Au SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS MIXTOS Ce-Zr PARA LA OXIDACIÓN TOTAL DE CO <i>O. H. Laguna, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, José Antonio Odriozola</i> .....	123
O-47	CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN ÓXIDOS DE Fe PARA LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO <i>M.R. Sun Kou, G. Picasso, G. Gómez, E. Hermoza, A. López, M. P. Pina, J. Herguido</i> .....	125
O-48	ACIDEZ SUPERFICIAL DE CATALIZADORES CARACTERIZACIÓN POR MICROCALORIMETRÍA DE ADSORCIÓN (ELECCIÓN DE LA MOLÉCULA SONDA) <i>J. M. Guil, J. A. Perdigón-Melón</i> .....	127
O-49	LANIO <sub>3</sub> PARA EL REFORMADO SECO DE METANO. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS <i>R. Pereñíguez, V. M. González-delaCruz, A. Caballero, J. P. Holgado</i> .....	129
O-50	OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE Au/Ce <sub>0.50</sub> Tb <sub>0.12</sub> Zr <sub>0.38</sub> O <sub>2-x</sub> . INFLUENCIA DE LA PRE-REDUCCIÓN CON H <sub>2</sub> <i>E. del Río, M. López de Haro, J. M. Cies, G. Blanco, J. J. Delgado, J. J. Calvino, J. M. Pintado, S. Trasobares, S. Bernal</i> .....	131
O-51	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ORGANOSÍLICES MESOPOROSAS MODIFICADAS CON TITANIO <i>M. I. López, M. D. Esquivel, M. A. Carmona, M. Mora, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero</i> .....	133
O-52	PREPARACION DE LÍQUIDOS IÓNICOS SOPORTADOS Y SU FUNCIONALIZACIÓN CON ORO <i>S. Ivanova, R. S. Avellaneda, O. Sanz, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, J. A. Odriozola</i> .....	135

O-53	CONTROL DE LA DISTRIBUCIÓN DE CENTROS ÁCIDOS EN LA ZEOLITA FERRIERITA MEDIANTE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA EMPLEADOS EN SU SÍNTESIS <i>A. B. Pinar, C. Márquez-Álvarez, M. Grande, J. Pérez-Pariente</i> .....	137
O-54	CATALIZADORES DE NÍQUEL SOBRE SISTEMAS MIXTOS $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ PARA EL REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL <i>L. Yermán, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs</i> .....	139
O-55	CATALIZADORES DE RUTENIO SOBRE SISTEMAS MIXTOS $TiO_2$ - $ZrO_2$ PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA PARCIAL DE METANO. <i>V. Choque, P. Ramírez de la Piscina, D. Molyneux, N. Homs</i> .....	141
O-56	REDISPERSIÓN DE NIQUEL MEDIANTE TRATAMIENTO CON CO EN CATALIZADORES $Ni/ZrO_2$ PARA EL REFORMADO DE METANO <i>V.M. González-Delacruz, R. Pereñiguez, J. P. Holgado, A. Caballero</i> .....	143
O-57	AGENTES PROTECTORES EN CATALIZADORES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE ORO: ¿VENENOS SUPERFICIALES? <i>Quintanilla, J. A. Casas, J. J. Rodríguez, V.C.L. Butselaar-Orthlieb, C. Kwakernaak, W.G. Sloof, M.T. Kreutzer, F. Kapteijn</i> .....	145
O-58	VELOCIDADES DE TRANSPORTE Y CINÉTICA EN LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DEL 4-CLOROFENOL <i>E. Díaz, J. A. Casas, A. F. Mohedano, L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. J. Rodríguez</i> .....	147
O-59	ESTUDIO CINÉTICO DE LA COMBUSTIÓN DE BENZENO CATALIZADA POR Pt Y Pd SOPORTADOS SOBRE MONOLITOS RECUBIERTOS DE NANOFIBRAS DE CARBÓN. INFLUENCIA DEL VAPOR DE AGUA <i>S. Morales-Torres, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas</i> .....	149
O-60	DESACTIVACIÓN DE SÍLICE FUNCIONALIZADA CON GRUPOS ÁCIDOS EN LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE GIRASOL Y METANOL <i>A. C. Alba-Rubio, F. Vila, D. Martín Alonso, M. Ojeda, R. Mariscal, J. Santamaría, M. López Granados</i> .....	151
O-61	DESHIDRATACIÓN DE METANOL SOBRE CATALIZADORES ÁCIDOS DE CARBONO <i>J. Bedía, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero</i> .....	153
O-62	ESTUDIO CINÉTICO DE REDUCCIÓN DE NO SOBRE CATALIZADORES CARBONOSOS DE CÁSCARA DE CÍTRICO <i>J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero</i> .....	155

O-63	MODELADO CON DFT DE SUPERFICIES DE ÓXIDO DE COBRE MÁSIICO Y SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE CERIO <i>J. C. Conesa</i> .....	157
O-64	Pt/K- $\beta$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> COMO CATALIZADOR ELECTROQUÍMICO EN PROCESOS DE ALMACENAMIENTO Y REDUCCIÓN DE NOX. <i>A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, P. Sánchez, F. Dorado, J. L. Valverde</i> .....	159
O-65	COMPARACIÓN ENTRE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS DE DESINFECCIÓN BACTERIANA Y DE OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES QUÍMICOS <i>R. van Grieken, J. Marugán, C. Pablos</i> .....	161
O-66	OPTIMIZACIÓN DEL AGENTE OXIDANTE EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE BROMURO DE ETIDIO <i>J. Carbajo, C. Adán, A. Martínez-Arias, A. Bahamonde</i> .....	163
O-67	PROMOCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA REDUCCIÓN DE NOX EN CONDICIONES REALISTAS A ESCALA PILOTO <i>E. Ruiz, M. Maroño, J. M. Sánchez, J. Otero</i> .....	165
O-68	OXIDACIÓN COMPLETA DE METANO SOBRE Pd/YSZ Y Pd/CeO <sub>2</sub> /YSZ POR PROMOCIÓN ELECTROQUÍMICA <i>C. Jiménez-Borja, J. L. Valverde, F. Dorado, J. M. García-Vargas, A. de Lucas-Consuegra</i> .....	167
O-69	PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A BAJA TEMPERATURA MEDIANTE CATALIZADORES DE Pt/YSZ PROMOCIONADOS ELECTROQUÍMICAMENTE <i>A. de Lucas Consuegra, A. Caravaca, M.J. Martín de Vidales, F. Dorado, J. L. Valverde</i> .....	169
O-70	CATALIZADORES PtRuMo/C PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO: EFECTO DEL PRETRATAMIENTO EN LA ELECTROOXIDACIÓN DEL METANOL <i>N. Tsiouvaras, M.V. Martínez Huerta, U. Stimming, J. L. G. Fierro y M.A. Peña</i> .....	171
O-71	INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE DOPANTES NO METÁLICOS EN LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE TiO <sub>2</sub> <i>J. Aguado, M. J. López-Muñoz, A. Revilla</i> .....	173
O-72	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE RENIO A ELECTROCATALIZADORES PT-SN/C PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE CO Y ETANOL <i>S. García-Rodríguez, M. A. Peña, J.L.G. Fierro, P. Terreros, P. Ocón, S. Rojas</i> .....	175

O-73	CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE IR MODIFICADOS PARA LA HIDROGENACIÓN ENANTIOSELECTIVA DE $\alpha$ -CETOÉSTERES <i>A. B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Baiker, C. Mondelli</i> .....	177
<b>COMUNICACIONES EN POSTERS .....</b>		<b>179</b>
P-01	OXIDACIÓN HÚMEDA Y CATALÍTICA DE BASIC YELLOW 11: EL ROL DEL CATALIZADOR <i>A. Vallet, G. Ovejero, A. Rodríguez, J. García</i> .....	181
P-02	ACTIVIDAD CATALITICA DE METALOSILICATOS SBA-15 EN LA ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS. <i>E. Losada, M. J. Gracia, M. D. Gracia, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero</i> .....	183
P-03	EVIDENCIAS DE LA FORMACIÓN DE ESPECIES SUPERÁCIDAS EN CATALIZADORES Zr-SBA-15 <i>M. D. Gracia, E. Losada, M. J. Gracia, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A.A. Romero</i> .....	185
P-04	ALQUILACIÓN DEL ANISOL CON CLORURO DE BENCILO Y ALCOHOL BENCILICO SOBRE MATERIALES Ga, AlGa Y Al SBA 15 <i>M. J. Gracia, M. D. Gracia, E. Losada, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero</i> .....	187
P-05	OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE LA LIPASA PANCREÁTICA DE CERDO 1,3-REGIOSELECTIVA <i>F. M. Bautista, V. Caballero, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M<sup>a</sup> Marina, A. A. Romero, C. Verdugo, E. D. Sancho, S. Rodriguez</i> .....	189
P-06	ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE Ru SOPORTADO, OBTENIDOS A PARTIR DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE Ru <sup>II</sup> HETEROGENEIZADOS SOBRE AIPO4 <i>F. M. Bautista, V. Caballero, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M<sup>a</sup> Marinas, A. Á. Romero</i> .....	191
P-07	ACTIVACIÓN DE n-HEXANO CON CLORURO DE meso-TETRAFENILPORFIRINA DE Fe (III) <i>M. A. Uguina, J. A. Delgado, J. Carretero y G. Rodríguez</i> .....	193
P-08	ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS PARA DISEÑAR CATALIZADORES Pt/C PARA COMBUSTIÓN A BAJAS TEMPERATURAS <i>S. Morales-Torres, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín</i> ..	195

P-09	SÍNTESIS DE NITROESTIRENOS POR REACCIÓN DE HENRY CON UN CATALIZADOR DE ETANOLAMINA SOPORTADA SOBRE SÍLICE <i>M. Mora, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero, F. J. Urbano, J. R. Ruiz</i> .....	197
P-10	RECICLADO QUÍMICO DE PET MEDIANTE GLICÓLISIS EN PRESENCIA DE SALES METÁLICAS <i>R. López-Fonseca, B. de Rivas, M. P. González-Marcos, S. Arnaiz, J. I. Gutiérrez-Ortiz</i> .....	199
P-11	ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL CATALIZADOR VPO TRAS EL USO EN UN LECHO FLUIDIZADO CIRCULANTE <i>L. Pérez-Moreno, J. Soler, M. Menéndez, J. Herguido</i> .....	201
P-12	REFORMADO OXIDATIVO DE METANO CON VAPOR DE AGUA EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS (RLFDZ) <i>L. Pérez-Moreno, J. Soler, M. Menéndez, J. Herguido</i> .....	203
P-13	OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES DE HIERRO SOBRE CARBÓN ACTIVO PARA OXIDACIÓN DE FENOL CON AGUA OXIGENADA <i>A. Rey, A. Bahamonde, J. A. Casas, J. J. Rodríguez</i> .....	205
P-14	CINCATO CÁLCICO COMO PRECURSOR DE ÓXIDOS BÁSICOS ACTIVOS EN LA TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS <i>J. M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, J. Mérida-Robles, A. Jiménez-López, P. J. Maireles-Torres</i> .....	207
P-15	MODELIZACIÓN DE REACTORES DE MEMBRANA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO DE ELEVADA PUREZA <i>P. Marín, F. V. Díez, S. Ordóñez</i> .....	209
P-16	ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES MODELO NSR PARA LA ELIMINACIÓN DE NOX. EFECTO DEL GRADO DE INTERACCION Pt-Ba <i>U. Elizundia, R. López-Fonseca, M. A. Gutiérrez-Ortiz, J. R. González-Velasco</i> .....	211
P-17	COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE FOSFATOS DE VANADIO-ALUMINIO EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE TOLUENO, EN FASE GASEOSA <i>F. M. Bautista, M. T. Siles, J. M. Campelo, D. Luna y J. M. Marinas</i> .....	213
P-18	ACTIVIDAD DE MATERIALES MESOPOROSOS ÁCIDOS EN LA CICLACIÓN DEL CITRONELAL ASISTIDA POR MICROONDAS <i>R. Luque, A. Balu, J. M. Campelo, D. Luna, J. M<sup>a</sup> Marinas, A. A. Romero</i> .....	215
P-19	INFLUENCIA DEL pH EN LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE 4-CLOROFENOL. <i>M. Muñoz, E. Díaz, Z. M. de Pedro, J. A. Casas, J. J. Rodríguez</i> .....	217

P-20	OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CARBONILLA SOBRE OXIDOS MIXTOS DE Ce-Zr. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES DE MEDIDA <i>Z. Boukha, Lo. Fitian, M. P. Yeste, G. Blanco, J. M. Pintado, S. Bernal</i> .....	219
P-21	CRECIMIENTO DE CAPAS DE NANOTUBOS DE CARBÓN SOBRE MALLAS METÁLICAS MEDIANTE CCVD. INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE ACTIVACIÓN <i>V. Martínez-Hansen, N. Latorre, C. Royo, E. Romeo, E. García-Bordejé, A. Monzón</i> .....	221
P-22	REFORMADO CATALÍTICO CON VAPOR DE AGUA DE UNA FRACCIÓN ACUOSA DE BIO-OIL SIMULADA <i>F. Bimbela, D. Chen, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo</i> .....	223
P-23	REFORMADO DE ÁCIDO ACÉTICO EN LECHO FLUIDIZADO CON CATALIZADORES IMPREGNADOS DE NIQUEL-ALUMINIO MODIFICADOS CON CALCIO <i>J. A. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo</i> .....	225
P-24	SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE PALADIO CON LIGANDOS TIPO ISOINDOLINA Y SU APLICACIÓN EN CATÁLISIS DE HECK <i>G. Durá, M. C. Carrión, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. M. Rodríguez</i> .....	227
P-25	ESTUDIOS CATALÍTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE H <sub>2</sub> CON CAPTURA DE CO <sub>2</sub> EN PROCESOS DE GASIFICACIÓN <i>M. Maroño, E. Ruiz, M. M. Barreiro, J. M. Sánchez</i> .....	229
P-26	MEJORA DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LA ZEOLITA ZSM-5 Y SU APLICACIÓN EN LA ISOMERIZACIÓN DE EPÓXIDOS LINEALES <i>D. P. Serrano, R. A. García, G. Vicente, A. García y M. Linares</i> .....	231
P-27	CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ni-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO PARA REFORMADO CON VAPOR DE METANOL: EFECTO DEL CONTENIDO DE Mg DEL SOPORTE <i>A. Penkova, L. Bobadilla, S. Ivanova, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, A. C. Roger, A. Kiennemann</i> .....	233
P-28	DESARROLLO DE CATALIZADORES DE PALADIO SOPORTADOS EN MATERIALES CARBONOSOS PARA EL TRATAMIENTO DE GASES CON COMPUESTOS ORGANOCORADOS <i>A. Elola, E. Díaz, S. Ordóñez</i> .....	235
P-29	TRANSFERENCIA DE IONES CARBENO A OLEFINAS CATALIZADA POR NANOPARTÍCULAS DE ORO ESTABILIZADAS SOBRE UN HETEROPOLÍMERO SOPORTADO EN SÍLICE <i>A. Corma, I. Domínguez, T. Ródenas, M<sup>a</sup> J. Sabater</i> .....	237

P-30	CONVERSIÓN DE 1-OCTANOL A DI-N-OCTIL ÉTER SOBRE RESINAS ÁCIDAS CON ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE AGUA <i>X. Llorente, R. Bringué, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité, J. F. Izquierdo, F. Cunill</i> .....	239
P-31	REFORMADO CATALÍTICO DE CORRIENTES REALES PROCEDENTES DE LA FERMENTACIÓN VÍNICA <i>I. Espartero, F. Dorado, J. L. Valverde</i> .....	241
P-32	DISEÑO DE UN SISTEMA DE BANCADA BASADO EN EL PROCESO WGS-MR CON CONEXIÓN AL PROCESO GICC DE ELCOGAS <i>M. J. Martín, N. Rojas, A. de Lucas, J. L. Valverde, Pedro Casero, Francisco García</i> .....	243
P-33	CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL SOBRE DIFERENTES SISTEMAS BASADOS EN ÓXIDO DE MAGNESIO <i>L. Álvarez, M. A. Aramendía, V. Borau, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano</i> .....	245
P-34	OXIDACIÓN COMPLETA DE METANO CON CATALIZADORES DE Pd-Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A BAJAS TEMPERATURAS <i>R. Gómez-Pimpollo, C. Jiménez-Borja, F. Dorado, J. L. Valverde</i> .....	247
P-35	PLATINO SOPORTADO SOBRE CARBÓN PARA REDUCCIÓN DE CETONAS POR TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO <i>F. Alonso, P. Riente, F. Rodríguez Reinoso, J. Ruiz Martínez, A. Sepúlveda Escribano, M. Yus</i> .....	249
P-36	UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES NÍQUEL SAPONITA EN LA OBTENCIÓN DE AROMA DE ROSAS <i>I. Vicente, P. Salagre, Y. Cesteros</i> .....	251
P-37	ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE FENOL EN FASE ACUOSA SOBRE MATERIALES CARBONOSOS NANOESTRUCTURADOS <i>A. Maroto-Valiente, M. Soria-Sánchez, J. Álvarez Rodríguez, V. Muñoz, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz</i> .....	253
P-38	PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE TRANSESTERIFICACIÓN IN SITU DE SEMILLAS DE GRANILLA Y GIRASOL ALTO OLEICO <i>C. M. Fernández, A. Casas, M. J. Ramos, A. Pérez, J. F. Rodríguez</i> .....	255
P-39	REACCIÓN WGS A ESCALA PILOTO DE UNA CORRIENTE DE GASIFICACIÓN DE ELCOGAS <i>A.R.de la Osa, A. de Lucas, A. Romero, F. García-Peña, P. Casero, J. L. Valverde, P. Sánchez</i> .....	257

P-40	EMPLEO DE HIDROTALCITAS Mg-Al REHIDRATADAS EN LA TRANSESTERIFICACIÓN CON METANOL DE ACEITE DE GIRASOL <i>A. Navajas, I. Campoa, R. Jiménez, J. Echave, O. Sanz, M. Montes, G. Arzamendi, L. M. Gandí</i> .....	259
P-41	HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DEL 4-CLOROFENOL EN FASE ACUOSA: INFLUENCIA DEL SOPORTE <i>E. Díaz, A. F. Mohedano, J. A. Casas, L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. J. Rodríguez</i> .....	261
P-42	CATALIZADORES Pt/SBA-15 SOBRE MONOLITOS DE FECRALLOY PARA LA OXIDACIÓN DE COVs <i>P. Navarro, H. Pérez, M. Montes</i> .....	263
P-43	INNOVADOR Y SENCILLO MÉTODO PARA ACTIVAR MONOLITOS DE ARCILLA CON FINES MEDIOAMBIENTALES <i>S. Harti, G. A. Cifredo, J. M. Gatica, H. Vidal</i> .....	265
P-44	EFFECTO DE LA TEXTURA DE MONOLITOS INTEGRALES DE CARBÓN EN SU CAPACIDAD PARA DEPURAR AGUAS <i>S. Harti, J. M. Gatica, H. Vidal</i> .....	267
P-45	EFFECTO DEL SOPORTE EN FOSFURO DE COBALTO PARA LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO <i>J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López</i> .....	269
P-46	PRODUCCIÓN DE ACROLEINA A PARTIR DE BIOGLICERINA USANDO SÍLICE MESOPOROSA DOPADA CON CIRCONIO <i>C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres</i> .....	271
P-47	Pt/ZEOLITAS COMO CATALIZADORES PARA ELIMINACIÓN DE COVs EN MICRORREACTORES <i>Y. Rodas, N. Navascués, M. Escuin, O. de la Iglesia, S. Irusta, R. Mallada, J. Santamaría</i> .....	273
P-48	CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL ASISTIDA POR MICROONDAS UTILIZANDO SÓLIDOS BÁSICOS <i>A. Balu, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. Angel Romero</i> .....	275
P-49	PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NICKEL FERRITES FOR HYDROGEN PRODUCTION BY A TWO-STEP WATER-SPLITTING THERMOCHEMICAL CYCLE <i>M.G. Rosmaninho, S. Herreras, R. M. Lago, M. H. Araujo, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro</i> .....	277

P-50	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DRIFT DE LAS ESPECIES INTERMEDIAS EN LA REACCIÓN DE HIDROGENOLISIS DE GLICERINA <i>F. M. Vila Ortiz, D. Durán Martín, M. López Granados y R. Mariscal</i> .....	279
P-51	CONTROL DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE TITANOSILICATOS PARA REACCIONES DE ACETILACIÓN <i>C. Rubio, C. Casado, C. Téllez, J. Coronas</i> .....	281
P-52	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO EN MATERIALES SBA-15 <i>C. Blanco, B. Ortiz, C. Pesquera, F. González, A. Perdigón</i> .....	283
P-53	CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE NI/RU PARA LA HIDROGENACIÓN DE ACETONITRILLO <i>C. García Sancho, A. Infantes Molina, P. Braos García, E. Rodríguez Castellón y A. Jiménez</i> .....	285
P-54	MONOLITOS ORO/BENTONITA/FECRALLOY PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO Y FENOL <i>M. I. Domínguez, L. M. Martínez T, N. Sanabria, S. Moreno, R. Molina, J. A. Odriozola, M. A. Centeno</i> .....	287
P-55	EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON TIERRAS RARAS Y METALES DE TRANSICIÓN SOBRE SOPORTES TIPO CeO <sub>2</sub> , Y SU APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN CATALITICA DE CO <i>W.Y. Hernández, M. A. Centeno, F. Romero-Sarria, J. A. Odriozola</i> .....	289
P-56	EFFECTO DE LAS MICROONDAS EN LAS PROPIEDADES ÁCIDAS DE Ni-MORDENITAS <i>O. Bergadà, E. Boix, Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E.Sueiras</i> .....	291
P-57	EFFECTO DEL SOPORTE SOBRE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES DE RUTENIO EN LA HIDROGENACION DE CITRAL <i>I. J. Álvarez-Rodríguez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Arcoya</i> .....	293
P-58	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Au SOPORTADOS SOBRE MATERIALES CARBONOSOS <i>S. Gil, A. Romero, J. L. Valverde</i> .....	295
P-59	CUO-CEO2 SOPORTADO SOBRE MICROMONOLITOS DE LATÓN PARA LA REACCIÓN DE COPROX <i>O. Sanz, L. M. Martínez T, W.Y. Hernández, F.J. Echave, O. H. Laguna, L. Costa, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola</i> .....	297

P-60	OXIDACIÓN DE CO SOBRE ÓXIDOS DE MANGANESO <i>M. A. Peluso, L. Falco, W. Y. Hernández, M. A. Centeno, J. E. Sambeth, H. Thomas</i> .....	299
P-61	EXTRUSIÓN DE MATERIALES CATALÍTICOS BASADOS EN SILÍCE MESOPOROSA - ESCALAMIENTO DE PREPARACIÓN <i>O. González</i> .....	301
P-62	INFLUENCIA DE LA TOPOLOGÍA DE LA ZEOLITA ITQ-33 EN LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE M-XILENO <i>M. T. Portilla, M. Molinera, F. J. Llopis</i> .....	303
P-63	PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS DE LOS ELECTRODOS DE DIAMANTE DOPADO CON BORO <i>C. Sáez, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, J. Lobato</i> .....	305
P-64	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS <i>M. D. Esquivel, M. I. López, M. A. Carmona, M. Mora, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero</i> .....	307
P-65	INFLUENCIA DE LA FASE METÁLICA DISPERSA SOBRE LA INTERACCIÓN CO-SOPORTE EN CATALIZADORES DE Au/Ce <sub>0.68</sub> Zr <sub>0.38</sub> O <sub>2</sub> <i>José M. Cies, Eloy del Río, Miguel López-Haro, Juan J. Delgado, José J. Calvino, Serafín Bernal</i> .....	309
P-66	SINTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CeO <sub>2</sub> CON MORFOLOGÍA SUPERFICIAL BIEN DIFERENCIADA COMO SOPORTES PARA CATALIZADORES. <i>D. Gamarra, R. Lucena, J. C. Conesa</i> .....	311
P-67	ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN DE UN CATALIZADOR FRESCO DE Au/Ce <sub>0.62</sub> Zr <sub>0.38</sub> O <sub>2</sub> MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA XPS Y ENSAYOS DE ACTIVIDAD EN LA OXIDACIÓN DE CO <i>E. del Río, S. Collins, J. M. Cies, J. M. Pintado, S. Bernal, G. Blanco</i> .....	313
P-68	NANOPARTÍCULAS AU-NI PARA LA MEJORA DE LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL CO. <i>F. Ternero, A. Caballero, J. P. Holgado</i> .....	315
P-69	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE CERIO EN CATALIZADORES DE ALTA TEMPERATURA PARA LA REACCIÓN WGS <i>J. Dufour, C. Martos, A. Ruiz</i> .....	317

---

P-70	CICLOADICIONES [2+2]: UNA NUEVA RUTA DE SÍNTESIS DE AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA ÚTIL PARA LA PREPARACIÓN DE ZEOLITAS <i>A. Cantín, S. Leiva, M. Palomino, J. L. Jordá, S. Valencia, F. Rey, A. Corma</i> .....	319
P-71	EVALUACIÓN DE LA POROSIDAD DE MATERIALES MESOPOROSOS POR TERMOPOROMETRÍA (TMP) <i>S. Urrego, C. Bernal, M. Mesa, L. Sierra</i> .....	321
P-72	SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO EL CATION QUIRAL (S)-1-BENCIL-2-HIDROXIMETIL-1-METILPIRROLIDINIO Y AGENTES CODIRECTORES DE ESTRUCTURA <i>R. García, L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente</i> .....	323
P-73	REFORMADO DE METANOL CON VAPOR SOBRE Pd/ZnO <i>B. Arhoun, F. J. Echave, O. Sanz, M. A. Centeno, J. Antonio Odriozola, M. Montes</i> .....	325
P-74	ESTUDIO DE CATALIZADORES DE PT SOPORTADOS EN NANOTUBOS DE CARBÓN PARA EL PROCESO PROX <i>E. de Oliveira Jardim, M. Gonçalves, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso</i> .....	327
P-75	SÍNTESIS DE TiO <sub>2</sub> MESOESTRUCTURADO NANOCRISTALINO EMPLEANDO SBA-15 COMO MOLDE SÓLIDO <i>G. Calleja, D. P. Serrano, P. Pizarro, P. Gálvez</i> .....	329
P-76	ANÁLISIS TEMPORAL DE PRODUCTOS (TAP-2) EN LA DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO SOBRE Pt-Sn-K/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>M. P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, Y. Schuurman, M. Menéndez</i> .....	331
P-77	MODELO CINÉTICO DE LA DETOXIFICACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE CONTAMINANTES ORGANICOS EN AGUAS: OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA DE CONTAMINANTES FENÓLICOS <i>A. Santos, A. Romero, P. Yustos, S. Rodríguez y F. Vicente</i> .....	333
P-78	MODELADO DE LA FORMACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO <i>A. Valera, E. Romeo, A. Monzón</i> .....	335
P-79	HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE DICLOROMETANO. REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR DE Pd/CA <i>Z. M. de Pedro, L. M. Gómez-Sainero, J. A. Casas, J. J. Rodríguez</i> .....	337
P-80	MECANISMO DE REDUCCIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS POR TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO EN AUSENCIA DE BASE <i>F. Sepúlveda, M. C. Carrión, F. A. Jalón, B. R. Manzano</i> .....	339

---

P-81	TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES EMPLEANDO ZEOLITA NaX CON DIFERENTE CONTENIDO METÁLICO <i>M. J. Ramos, A. Casas, C. M. Fernández, A. Pérez, J. F. Rodríguez</i> .....	341
P-82	DESACTIVACIÓN DE UN CATALIZADOR DE Pt EN LA OBTENCIÓN DE H <sub>2</sub> POR OXIDACIÓN PARCIAL DE ETANOL <i>R. Olivera Fraile, V. Cortés Corberán</i> .....	343
P-83	SISTEMAS CuO/CeO <sub>2</sub> PARA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO EN CORRIENTES RICAS DE H <sub>2</sub> : EFECTOS DE DESACTIVACIÓN POR INCORPORACIÓN DE H <sub>2</sub> O Y CO <sub>2</sub> <i>D. Gamarra, A. Hornés, A. Martínez-Arias</i> .....	345
P-84	ESTUDIO POR RMN DE SÓLIDOS DE LA REACCIÓN DE TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN DE ACETOFENONA OXIMA <i>I. Lezcano-González, A. B. Fernández, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma</i> .....	347
P-85	ESTUDIOS DE DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR EN REACCIONES DE REVALORIZACIÓN DEL GLICEROL <i>M. D. González, T. Sánchez, P. Salagre, Y. Cesteros</i> .....	349
P-86	ESTUDIO DRIFT-MS DE LA INFLUENCIA DE LA ATMÓSFERA DE ACTIVACIÓN EN CATALIZADORES Au/CeO <sub>2</sub> <i>S. A. Cruz, L. M. Martínez, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, J. A. Odriozola</i> .....	351
P-87	IMPACTO DEL ENVENENAMIENTO INDUCIDO POR CLORO EN EL COMPORTAMIENTO DEL ÓXIDO Ce <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,85</sub> O <sub>2</sub> PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS CLORADOS <i>B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Sampedro, M. A. Gutiérrez-Ortiz y J. I. Gutiérrez-Ortiz</i> .....	353
P-88	ESTUDIO DE ACTIVACIÓN DE CATALIZADORES CARBONOSOS MESOESTRUCTURADOS DESPUÉS DE SU USO EN LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DE METANO <i>J. A. Botas, D. Serranoa, P. Pizarro y G. Gómez</i> .....	355
P-89	ESTUDIOS DE REACTIVIDAD y DRIFT-MS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE PROPANO EMPLEANDO CATALIZADORES TIPO Mo-V-(Te)-O <sub>x</sub> SOPORTADOS <i>M. C. Herrera, M. García-Diéguez, I. S. Pieta, M. A. Larrubia y L. J. Alemany</i> .....	357
P-90	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GAS DIFFUSION ELECTRODES PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM <i>P. Gallo-Stampino, G. Dotelli, C. Cristiani, V. Longoni, M. C. Herrera-Delgado, M. A. Larrubia y L. J. Alemany</i> .....	359

---

P-91	CRISTALIZACIÓN SELECTIVA DE Co-SAPO-5 MEDIANTE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS <i>M. Palomino Roca, S. Valencia Valencia, A. Corma Canós</i> .....	361
P-92	SÍNTESIS DE ZEOLITA BETA EMPLEANDO RADIACIÓN MICROONDAS COMO FUENTE DE CALENTAMIENTO <i>M. C. Hernández-Soto, S. Valencia, M. E. Domine</i> .....	363
P-93	ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS Pd-TiO <sub>2</sub> EN LA DEGRADACIÓN DEL FENOL: EFECTO DE LA SULFATACIÓN PREVIA DEL SEMICONDUCTOR Y DE LA CONCENTRACIÓN DEL METAL. <i>M. Maicu, M. C. Hidalgo, G. Colón, J. A. Navío</i> .....	365
P-94	FOTO-OXIDACIÓN SELECTIVA DE CICLOHEXANO: EFECTO DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DEL TiO <sub>2</sub> <i>M. D. Hernández-Alonso, A. R. Almeida, J. A. Moulijn, G. Mul, J. M. Coronado</i> .....	367
P-95	ANÁLISIS Y TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE LOS CONTAMINANTES ORGANICOS VOLÁTILES PRESENTES EN UN EDIFICIO BIOCLIMÁTICO <i>S. Suárez, B. Sánchez, R. Díaz, M. Cristina Canela, R. Portela y J. M. Coronado</i> .....	369
P-96	OBTENCIÓN DE FOTOCATALIZADORES DOPADOS CON COBRE (II) A PARTIR DE NANOTUBOS DE TITANIO <i>M. J. López-Muñoz, J. Aguado, L. Cerro, A. Revilla</i> .....	371
P-97	REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO <sub>2</sub> SOBRE ELECTRODOS BASADOS EN COBRE. EFECTO DEL POTENCIAL APLICADO EN LA DISTRIBUCIÓN DE LOS PRODUCTOS <i>C. Adán, F. J. Pérez-Alonso, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, S. Rojas</i> .....	373
P-98	REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Hg(II) EN DISOLUCIÓN ACUOSA CON DIÓXIDO DE TITANIO <i>M. J. López Muñoz, J. Aguado, A. Arencibia, L. Cerro, R. Pascual, C. Herradón</i> .....	375
P-99	SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES MEDIANTE TECNOLOGÍA SUPERCRÍTICA <i>R. Camarillo, I. Asencio, F. Martínez y J. Rincón</i> .....	377
ÍNDICE DE AUTORES	.....	379

**SECAT '09**  
Ciudad Real, 29 Junio - 1 Julio

# **CONFERENCIAS PLENARIAS**

ACTAS DE LA REUNIÓN SECAT '09  
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS



## **CARBON NANOFIBERS/TUBES A VERSATILE SUPPORT AND CATALYST**

*Johannes H. Bitter*

*Utrecht University, Utrecht, The Netherlands*

Nanostructured carbons, e.g. carbon nanotubes (CNT) and carbon nanofibers (CNF) have some prominent advantages as catalyst or catalyst support compared to active carbons. Nanostructured carbons are pure, are graphitic with a high surface area, can be prepared as macroscopic strong bodies, are inert and their surface chemistry can be used to tune their behavior as a catalyst or catalyst support. In this presentation I will show that catalysts based on nanostructured carbons are on the one hand eminently suited to perform fundamental studies and on the other hand that their physical and catalytic properties are such that an industrial application might be in reach.

Nanostructured carbon can be made active for base catalyzed reactions by replacing part of the carbon atoms by nitrogen (NCNT) [1,2]. In the presentation it will be shown that the activity of NCNT for a Knoevenagel condensation is related to the amount of pyridinic nitrogen incorporated in the NCNT structure which could be tuned by the synthesis parameters of the catalyst.

Due to the inertness and mesoporosity of nanostructured carbons it is an ideal support for fundamental studies of metal particle size effects and metal-promoter interactions since reaction of the catalytic active phase with the support is prevented. This strategy will be followed here to discuss the role of metal particle size in Fischer-Tropsch synthesis [3].

For the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt/CNF catalysts it was shown earlier that this catalyst is one of the most active ones [4]. However, the selectivity toward the desired cinnamylalcohol was low. It will be demonstrated here that the selectivity can be increased by adding a promoter (e.g. Sn) and assuring a close interaction between Pt and Sn. That catalyst was selective toward the desired product while maintaining a high activity [5].

The inertness of nanostructured carbons also allowed the study of reactive compounds such as  $\text{NaAlH}_4$ . The latter compound became a show case for studying particle size effect in hydrogen storage using complex metal-hydrides. In the presentation I will show that by decreasing the size of the alanate particles, supported on CNF, towards the nano-meter range (2-30 nm) hydrogen could already be desorbed at about 50° C which is unprecedented [6]. When a Ti catalyst is added to this nano-sized alanate the desorption temperature decreased further to about room temperature. Moreover that material could be, at least partially, reloaded at an unprecedented 10 bars.

- [1] S. van Dommele, K.P. de Jong and J.H. Bitter, *Chem Commun.* (2006) 4859-4861
- [2] S. van Dommele, A. Romero-Izquierdo, R. Brydson, K.P. de Jong, J.H. Bitter, *Carbon*, 46 (2008) 138–148
- [3] L.G. Bezemer, J.H. Bitter, H. P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. van Dillen, and K.P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3956-3964
- [4] M.L. Toebes, Y. Zhang, J. Hajek, T.A. Nijhuis, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, D.Y. Murzin, D.C. Koningsberger and K.P. de Jong, *J. Catal.* 226 (2004) 215-225.
- [5] A.J. Plomp, D.M.P. van Asten, A.M.J. van der Eerden, P. Mäki-Arvela, D.Yu. Murzin, K.P. de Jong and J.H. Bitter, *J. Catal.*, 263 (2009) 146-154
- [5] C. P. Balde, B.P.C. Hereijgers, J.H. Bitter and K.P. de Jong *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6761-6765.

## USE OF GOLD CATALYSTS TO PROMOTE ULTRA-SELECTIVE HYDROGENATION

*Mark A. Keane*

*Chemical Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh EH14 4AS, Scotland.*

The concept of process efficiency in the chemical industry is being progressively redefined as a response to the increasing restrictions imposed by environmental legislation, which encourage the development of alternative and cleaner routes to a target product. Green chemistry is essential for sustainability where catalysis is established as a fundamental process component [1]. The commercialisation of heterogeneous catalysts is of immense importance throughout the pharmaceutical and fine chemical industries where hydrogenation reactions are responsible for product inventories running to millions of tonnes per year. Aromatic amino compounds are extensively used as intermediates in the manufacture of pesticides, herbicides, pigments, pharmaceuticals and cosmetic products. The standard production route has involved the Fe promoted reduction of nitro compounds in acid media, i.e. the Béchamp process [2]. The major drawbacks to this approach are the production of Fe/FeO sludge waste and low selectivities/product yields [3]. The development of a cleaner alternative is now crucial. This presentation considers the viability of the gas phase hydrogenation of mono- and di-substituted nitroarenes at atmospheric pressure over supported Au catalysts as a sustainable route to commercially important aromatic amines.

Although Au delivers lower hydrogenation rates when compared with “traditional” metals (Pd and Pt), the possibility of a selective partial hydrogenation over Au has untapped potential. Taking the hydrogenation of p-chloronitrobenzene (p-CNB) as a model reaction, the following activity sequence has been established: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. While Au delivered lower specific hydrogenation rates, exclusive (and time invariant, up to 80 h on-stream) formation of p-chloroaniline was achieved [4]. This is the first time such product exclusivity has been attained in gas phase operation. The Pd and Ni systems were non-selective (nitrobenzene and aniline were principal products) and suffered severe temporal deactivation. Moreover, we have achieved an exclusive formation of the corresponding halo-aniline over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for a series of mono- and di-substituted halo nitroarene reactants, where an electron withdrawing substituent activation effect is observed [5]. Structure sensitivity has been established where an increase in specific hydrogenation rate is observed with a decrease in mean Au size from 9 to 3 nm [6]. A lower specific rate recorded for smaller particles (< 2 nm) can be attributed to a quantum size effect. The incorporation of Au with Pd and Ni via co-impregnation, co-deposition and reductive deposition has been examined [7,8]. In the hydrogenation of m-dinitrobenzene over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Au, Ni and Au-Ni it is possible to control the product composition in terms of partial (over Au) or complete reduction (over Ni) or both (over Au-Ni). The combi-

nation of Pd with Au facilitates increased activity while retaining exclusivity to the amine. The role of the oxide support in determining catalyst performance has also been considered.

The results demonstrate for the first time that catalytic hydrogenation over gold-based catalysts in continuous flow gas phase operation is a viable, clean high throughput route to aromatic amines. This work represents a critical advancement in the sustainable production of high value fine chemicals.

- [1] M. M. Kirchhoff, *Resour. Conserv. Recycl.* 44 (2005) 237.
- [2] X. D. Wang, M. H. Liang, J. L. Zhang, Y. Wang, *Curr. Org. Chem.* 11 (2007) 299.
- [3] K. R. Westerterp, K. B. Van-Gelder, H. J. Janssen, M. H. Oyevaar, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 2229.
- [4] F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, M. A. Keane, *Appl. Catal. A: Gen.* 334 (2008) 199.
- [5] F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, M. A. Keane, *Catal. Commun.* 9 (2008) 475.
- [6] F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, M. A. Keane, *ChemSusChem.* 1 (2008) 215.
- [7] F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, S. Hugon, L. Delannoy, C. Louis, M.A. Keane, *J. Catal.* 262 (2009) 235.
- [8] F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, M. A. Keane, *Gold Bulletin*, in press.

## PROMOTION, ELECTROCHEMICAL PROMOTION, SPILLOVER AND METAL-SUPPORT INTERACTIONS

Constantinos G. Vayenas  
Department of Chemical Engineering  
University of Patras

The concepts, phenomenology and origin will be discussed of classical (chemical) promotion, of electrochemical promotion of catalysis (EPOC), of spillover and of metal-support interactions [1]. These phenomena are of central importance not only in heterogeneous catalysis, but also in the area of fuel cells [2].

First we will examine the effect of ex situ (classical) promoter addition on the work function and on the chemisorptive properties of metals and metal oxide catalysts and show that promoters cause pronounced changes in the chemisorptive binding energies of reactants, intermediates and products.

Second we will examine the phenomenology of electrochemical promotion of catalysis (EPOC) [3] and show that catalyst supports with finite anionic conductivity act as in situ promoter donors via the application of electrical potential.

Third we will examine the phenomenology of ion spillover and of metal support interactions (MSI) with supports with finite oxide ion conductivity (doped  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ) and show that MSI results from thermally induced migration (spillover) of promoting ionic species on the catalyst surface.

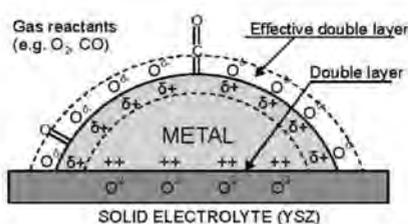


Fig. 1. Schematic representation of a metal electrode deposited on a  $O_2$ -conducting solid electrolyte, showing the location of the metal-electrolyte double layer and of the effective double created at the metal/gas interface due to potential-controlled ion migration (spillover).

We will thus show and discuss that via the action of spillover the phenomena of classical promotion, electrochemical promotion and MSI are functionally identical and only operationally different and that, in the case of oxidic supports with finite  $O_2^-$  conductivity, they all stem from the creation via anion spillover of a double layer at the metal/gas interface (Figure 1) [3,4].

This double layer, formed by the ionic spillover species, interacts electrostatically with the coadsorbed reactants and intermediates and thus causes pronounced and predictable changes in their chemisorptive binding energies and thus on the catalytic kinetics.

We will show how the resulting catalytic kinetic expressions, which are generalizations of the Langmuir-Hinshelwood kinetics accounting for the presence of promoters, lead to general rules for predicting the type(s) of promoter(s) needed to enhance the rate and selectivity of different catalytic reactions.

#### References

1. G. Ertl, H. Knötzinger, F. Schuth and J. Weitcamp, Handbook of Catalysis, VCH Publishers, Weinheim, 2007.
2. W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2003.
3. C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, and D. Tsiplakides, Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
4. C.G. Vayenas and C. G. Koutsodontis, Journal of Chemical Physics, 128 (2008) 182506.

**SECAT '09**

Ciudad Real, 29 Junio - 1 Julio

# **CONFERENCIAS KEYNOTES**

ACTAS DE LA REUNIÓN SECAT '09  
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS



**PRIVATE VERSUS ACADEMIC RESEARCH.  
SYNERGY BETWEEN FUNDAMENTAL AND APPLIED STUDIES.**

*Dr Philippe VERNOUX*

*IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon*

*University of Lyon*

*2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne, France*

*and*

*LSFC, Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques*

*Mixed laboratory between CNRS and SAINT-GOBAIN*

*550, Avenue Alphonse Jauffret, Cavaillon, F-84306, France*

The aim of this keynote is to discuss the different approaches of research and development between private and public research centres. The general scientific and strategic objectives of both institutions will be presented and analysed in terms of consequences on R&D. Each step of a scientific project will be compared:

- the birth of the idea,
- its funding,
- its management,
- its safety aspect,
- its Intellectual Property (IP) aspect,
- its deliverables,
- its indicators of success,
- and its end.

The presentation will be illustrated by a practical example focused on a scientific project based on electrocatalysis. This project takes place between an academic laboratory of the University Lyon 1 (IRCELYON) and a private research centre of SAINT-GOBAIN in Cavaillon (France). From this real case, positive and negative aspects of both institutions will be tentatively exposed and discussed for promoting the necessary synergy between fundamental studies carried out in academic laboratories and practical applications developed by private research centres.



**SECAT '09**  
Ciudad Real, 29 Junio - 1 Julio

**MESA REDONDA:  
PRÁCTICA INDUSTRIAL  
DE LA CATÁLISIS**

ACTAS DE LA REUNIÓN SECAT '09  
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS



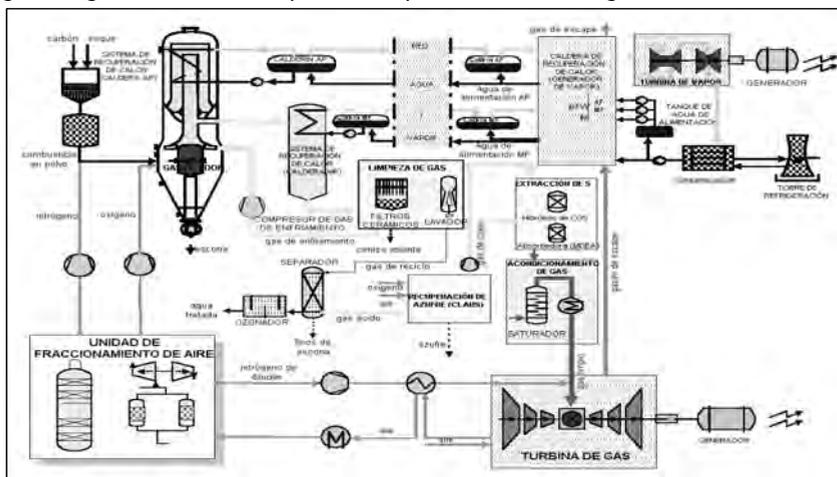
**CAMBIO DE CATALIZADOR: Experiencia de GICC ELCOGAS con hidrólisis de COS**

**1. Perspectiva general.**

Elcogas es una empresa española propiedad de compañías eléctricas europeas y suministradores de tecnología que se constituyó en Abril de 1992 para llevar a cabo la construcción, explotación y comercialización de una Central de Gasificación Integrada con Ciclo Combinado (GICC) de 335 MW<sub>ISO</sub>. La planta GICC de Elcogas está localizada en Puertollano (Ciudad Real, España) y es la mayor central de este tipo en el mundo que utiliza combustible sólido. El combustible de diseño es una mezcla al 50% de carbón con alto contenido en cenizas y coque de petróleo con alto contenido en azufre que se alimenta a un gasificador de lecho arrastrado a presión para obtener gas de síntesis (183.000 Nm<sup>3</sup>/h). Posteriormente, el gas se somete a un exhaustivo proceso de limpieza para eliminar todos los contaminantes y se alimenta a la turbina de gas del ciclo combinado.

La producción total acumulada de energía hasta Diciembre de 2008 ha sido de 17551 GWh, mayoritariamente operando en modo GICC con gas de síntesis.

En el gráfico siguiente se muestra el proceso de operación GICC de Elcogas.



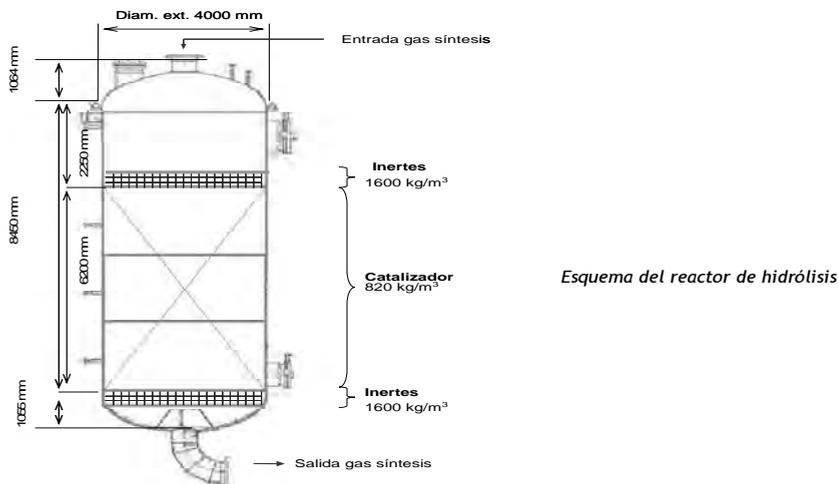
*Esquema del proceso de gasificación y limpieza del gas de síntesis.*

Como se observa, el gas de síntesis que se obtiene en el gasificador, que consiste básicamente en CO y H<sub>2</sub>, es sometido a un proceso de limpieza en 3 etapas:

1. Filtros cerámicos para eliminar el contenido en partículas del gas de síntesis.
2. Lavado con agua en lavador tipo venturi para retener compuestos contaminantes (principalmente haluros y cianuros) y cumplir las condiciones definidas para el gas de síntesis que alimenta a la turbina de gas. También retiene partículas sólidas en caso de fallo de filtros.
3. Eliminación de los compuestos de azufre hasta los niveles de pureza requeridos en el gas de síntesis. No todo el azufre del combustible se convierte en H<sub>2</sub>S, sino también en COS (corrosivo para álabes de la turbina), por lo que primero se hidroliza el COS en un reactor catalítico para convertirlo en H<sub>2</sub>S que luego se elimina mediante absorción con MDEA (metildietanolamina).

## 2. Catalizador de hidrólisis de COS en el proceso.

En el diseño original, para eliminar este compuesto se contempló la utilización de un catalizador de alúmina para la hidrólisis del COS que mediante reacción catalítica convirtiera el sulfuro de carbonilo en ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) y permitiera recuperar posteriormente el azufre en otras unidades de la planta. En el esquema siguiente se representa el equipo con las dimensiones del mismo.



## 3. Histórico de cargas de catalizadores empleados en Elcogas.

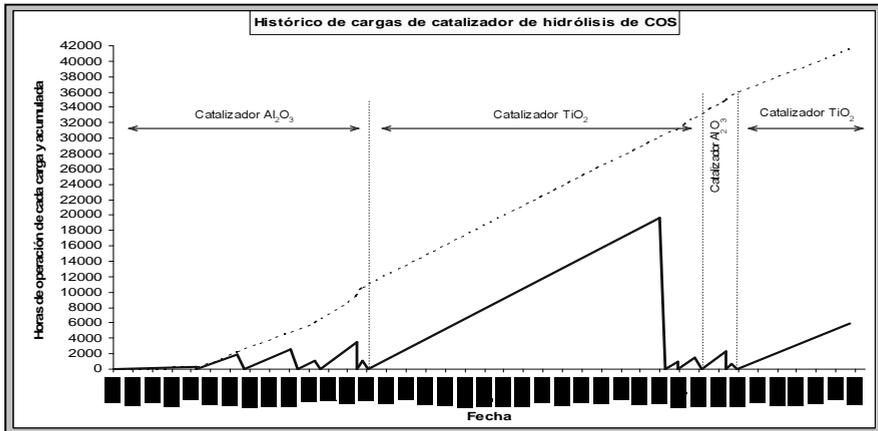
El catalizador de alúmina, desde junio de 1998 y hasta diciembre de 2001, se desactivó 6 veces, observándose que cada 2000 horas de operación como máximo había que sustituirlo al llegar a eficiencia de conversión muy por debajo de lo requerido. La desactivación se manifestaba por altas concentraciones de COS en el gas limpio y altos niveles de  $SO_2$  en la chimenea del ciclo. Los estudios realizados para llegar al origen del problema concluyeron que la desactivación irreversible se debía a la hidratación del catalizador, que modificaba su estructura, aunque también influía la obstrucción de centros activos por  $SO_2$ , cloruros, formiatos, etc.

A pesar de implementarse varias mejoras en la instalación (cambio de materiales de tuberías, cambios en separador venturi, modificación en venteo, instalación de un precalentador adicional) no se obtuvieron resultados satisfactorios, ya que simplemente las condiciones de operación existentes en el proceso (presión, presencia de vapor de agua, temperatura y medio ácido) son suficientes para lograr la desactivación de las alúminas. Tras varios estudios y referencias industriales se concluyó que estos catalizadores no están indicados para este tipo de condiciones operativas y se recomendó la operación con catalizador de  $TiO_2$ .

Elcogas estuvo 3 años (2002-2005) operando satisfactoriamente con la primera carga de catalizador de  $TiO_2$ , en condiciones hostiles, (cloruros, agua) hasta que se desactivó repentinamente por un incidente operativo (entrada de oxígeno en un período de arranque). Entonces, el catalizador se recargó y arrancó de nuevo, siguiendo recomendaciones de suministrador para activación inicial, pero una excesiva temperatura en el lecho del catalizador volvió a desactivarlo. Se volvió a cargar de nuevo y el resultado fue el mismo: altas temperaturas que desactivaban el catalizador.

Hasta llegar a una conclusión del porqué de esta subida de temperatura en el lecho del catalizador se volvió a cargar alúmina.

Finalmente, se averiguó la causa de la desactivación del catalizador de titanio y se aprobó un nuevo procedimiento de puesta en servicio del catalizador de forma segura, evitando las altas temperaturas en el arranque. En la gráfica siguiente se muestran los períodos de funcionamiento con cada catalizador.



*Historial de cargas de catalizador en Elcogas.*

Cada pico representa las horas de operación de cada carga y el período en el que ocurrieron. Como se observa, desde junio de 1998 hasta diciembre de 2001 se realizaron 6 cargas de catalizador de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por desactivación de éste, principalmente, por hidratación.

El pico mayor de la gráfica representa las 19634 horas en las que Elcogas estuvo operando con catalizador de titanio desde enero de 2002 hasta que se desactivó por incidencia operativa, no por agotamiento. Las dos siguientes cargas de catalizador de titanio sólo operaron 923 y 1463 horas, respectivamente, debido al aumento de temperatura en el lecho catalítico durante el arranque que desactivó el catalizador. Tras estas 3 cargas se volvió a cargar catalizador de alúmina hasta encontrar la solución al calentamiento del catalizador de titanio.

Desde marzo de 2007 se está operando con catalizador de titanio. Hasta febrero de 2009 se ha operado durante 5888 horas GICC. La línea punteada representa el total de horas acumuladas trabajando con catalizador de alúmina y titanio.

#### 4. Resumen de la puesta en servicio final del catalizador de TiO<sub>2</sub>.

En 2007, durante la parada anual de la planta, se procedió al cambio de catalizador de hidrólisis del COS. De acuerdo con el procedimiento acordado, la puesta en servicio inicial del catalizador se realiza en tres fases: calentamiento con nitrógeno, hidratación con vapor de agua y acoplamiento de la corriente de gas.

Calentamiento con nitrógeno, en la que se pasó de una temperatura homogénea de 30°C en el lecho del reactor a una de 90°C en la salida del reactor.

Hidratación, utilizando vapor de baja presión de la red de planta (fue necesario instalar una nueva línea, con válvulas de aislamiento y regulación, y con un medidor local de caudal). Tras el calentamiento con

nitrógeno, se aumenta su caudal lentamente hasta los 5.000 Nm<sup>3</sup>/h. Tras esto, se inyectó vapor aportando 425 kg/h con la válvula de control completamente abierta y comenzó la subida de temperatura en el termopar superior del lecho: desde 160.7°C pasó a 199°C (salto térmico de 40°C frente a los 64°C teóricos), para bajar a continuación.

Acoplamiento del reactor, una vez terminada la hidratación del catalizador, manteniendo el aporte de vapor, se aumentó el caudal de N<sub>2</sub> hasta 8.000 Nm<sup>3</sup>/h para bajar la temperatura del reactor y se comenzaron las maniobras para el encendido del gasificador, durante las cuales el reactor de COS se mantuvo aislado y sin ningún aporte.

El acoplamiento del reactor comenzó con una presión de 18,7 bar en el gasificador, una temperatura media en el reactor de 150°C y un caudal de gas de síntesis de aproximadamente 100.000 Nm<sup>3</sup>/h. En dos horas se estabilizaron las temperaturas en 185°C.

#### **5. Ventajas e inconvenientes debidos al cambio de catalizador de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el de TiO<sub>2</sub>.**

El cambio del catalizador de alúmina por el de titanio ha aportado al proceso más mejoras que inconvenientes. Se han comprobado los siguientes hechos:

- Mayor vida útil. No se hidrata ni sulfata.
- Mayor calidad del gas limpio en cuanto a concentración de COS se refiere.
- La MDEA (metil-dietanol-amina) se usa para la eliminación del H<sub>2</sub>S del gas sintético y se degrada progresivamente al reaccionar con diversos aniones (formatos, sulfatos...). El principal anión que le llega es el formiato, que se originan en el caso del empleo de catalizador de alúmina y en el caso del catalizador de TiO<sub>2</sub> no se originan alargando la vida de la MDEA.
- Bajas emisiones de SO<sub>2</sub> en chimenea del ciclo combinado.
- Mínimo efecto sobre la corrosión de los equipos implicados.
- La desventaja de emplear catalizador de TiO<sub>2</sub> es el coste, que supera 9 veces el de la alúmina.

#### **6. Conclusiones tras 6 años de operación con catalizador de TiO<sub>2</sub>.**

Se cumplen los valores que garantiza el suministrador del catalizador de TiO<sub>2</sub> a Elcogas: concentración máxima de COS a la entrada del reactor de hidrólisis de 2000 ppm, conversión del 97.5 % y menos de 7 ppmv en el gas limpio.

El catalizador de TiO<sub>2</sub> constituye una gran mejora en el proceso de hidrólisis del COS por el alto grado de conversión con el que se está trabajando (97.5%) y por la disminución de indisponibilidades de la central.

La reacción de hidrólisis con catalizador de titanio es muy sensible a la temperatura, lo que se traduce en valores de COS en el gas limpio de 17-20 ppmv cuando la temperatura está por debajo de 165 °C. Así, la temperatura de trabajo óptima debe controlarse cercana a los 180 °C, donde se observan valores de COS en el gas limpio de 1-2 ppmv.

## **La investigación en catálisis en la industria. Experiencia de CEPESA.**

La investigación en la industria tiene un fin que va más allá del mero conocimiento de los procesos; busca, como no puede ser de otra manera, resolver un problema u obtener, en un plazo razonable, un beneficio económico. Este beneficio puede venir de muy diversas fuentes: mejorar la economía de un proceso, obtener un nuevo producto que, o bien no se encuentre en el mercado o mejore alguno de los existentes, introducir un nuevo proceso de fabricación para un producto ya existente...etc.

La investigación en las empresas es un asunto que, generalmente, no sale a la luz pública hasta que no se han obtenido los resultados en forma de patentes y/o de nuevos productos. Es, por tanto, difícil saber cuales son los mecanismos de investigación que se mueven en las diferentes empresas. En este artículo voy a tratar de mi experiencia de investigación en la Compañía Española de Petróleos (CEPSA) aunque esta filosofía puede no ser extrapolable a otras empresas. CEPSA es una empresa cuya actividad es el Refino del petróleo, la Petroquímica y la Exploración/Producción y no la producción de catalizadores por lo que la investigación en catálisis tiene una dimensión distinta de lo que sería una empresa cuyo negocio sea la fabricación y venta de catalizadores. También mostraré un ejemplo donde se ha llegado al escalado industrial a partir de la investigación básica.

### **1. Tipos de trabajos en catálisis desarrollados en las empresas.**

La investigación en catálisis en las empresas no sólo se centra en la obtención de nuevos catalizadores y/o procesos. Hay una parte importante de evaluación de catalizadores comerciales que además de servir para seleccionar el mejor catalizador con las cargas con las que normalmente se trabaja en las refinerías y petroquímicas, sirve para aprender el comportamiento del catalizador y las posibilidades de mejora del mismo.

Los tipos de trabajos de catálisis que se llevan a acabo en la industria pueden ser los siguientes:

- a) Pruebas con catalizadores comerciales en procesos convencionales.
- b) Estudio del comportamiento de catalizadores comerciales con nuevas cargas o en condiciones de trabajo distintas de las descritas por el fabricante.
- c) Estudio de la cinética de reacción de dichos catalizadores en las condiciones anteriormente descritas.
- d) Estudio de nuevos procesos de producción aplicando catalizadores ya existentes en el mercado.
- e) Desarrollo de nuevos catalizadores para procesos ya existentes.

- f) Desarrollo de nuevos procesos catalíticos en los que es novedoso tanto el proceso como el catalizador.

## **2) Proceso de Investigación en las empresas**

La investigación en la empresa suele partir de un problema o de una necesidad en la que el objetivo económico ocupa un aspecto primordial. A partir de este punto se desarrollan una serie de mecanismos que se describen a continuación con independencia de que haya otras rutas que puedan conducir a los mismos objetivos.

- 1) Identificación de la necesidad y/o del problema. Puede ser la mejora de un proceso, la necesidad de investigar una nueva vía...etc.
- 2) Estudio del mercado y de la tecnología disponible. ¿Está la tecnología lo suficientemente madura para su explotación inmediata? ¿Hay alguna posibilidad de mejora de las tecnologías disponibles?
- 3) Estudios de viabilidad planificación y estrategia. ¿Cómo se integra el proyecto con las instalaciones existentes?
- 4) Estudio económico preliminar: ¿Cuánto costaría desarrollar la tecnología y que beneficio se espera sacar?
- 5) Definición del proyecto y búsqueda de recursos.
- 6) Búsqueda de ayuda exterior. ¿Hay grupos de investigación a los que se les pueda encargar partes del proyecto?
- 7) Establecimiento de contratos con organismos públicos o privados de investigación.
- 8) Desarrollo del proyecto a escala de laboratorio.
- 9) Desarrollo del proyecto a escala planta piloto.
- 10) Si la escala planta piloto es exitosa se puede considerar la construcción de una planta DEMO previo a la escala industrial. Esto es especialmente necesario en proyectos muy novedosos tanto por el proceso como por el catalizador.
- 11) Estudio económico para la realización del escalado industrial
- 12) Asociación con empresas fabricantes de catalizadores y, o de ingeniería para realizar el escalado industrial tanto del catalizador como del proceso.
- 13) Escalado industrial del proceso y puesta en marcha

Este proceso puede durar varios años y, en muchas ocasiones no se culmina en su totalidad porque las circunstancias del mercado cambian y/o porque los costes finales son mayores que los beneficios.

Cepsa ha desarrollado varios procesos desde la escala de laboratorio a la explotación industrial (Isomerización de parafinas ligeras, alquilación de benceno en lecho fijo con catalizadores heterogéneos...etc.). Seguidamente se va a exponer muy brevemente uno de esos procesos, la isomerización de parafinas ligeras del rango C5-C6 para aumentar el número de octano y poder así emplearla como gasolina de automoción.

## 2.1 Isomerización de parafinas ligeras

### 2.1.1 Necesidad del proyecto

La desaparición de la gasolina con plomo en el año 1992 hizo necesaria la búsqueda de fuentes de octano alternativas. La isomerización de parafinas ligeras, fundamentalmente pentano (una corriente con bajo octano y bajo valor añadido) , era una posible solución al problema que, además valorizaba una corriente marginal de refinería.

En la tabla 1 se ve la ganancia en octano que se obtiene de pasar del n-pentano al isopentano.

<i>Componente</i>	<i>RONC</i>	<i>MONC</i>
i-Pentano	93.5	89.5
n-Pentano	61.7	61.3
cicloPentano	102.3	85.0
2,2 dimetilButano	94.0	95.5
2,3 dimetilButano	105.0	104.3
2 metilPentano	74.4	74.9
3 metilPentano	75.5	76.0
n-Hexano	31.0	30.0
metilcicloPentano	96.0	85.0
cicloHexano	84.0	77.2
Benceno	120.0	114.8

*Tabla 1 Numeros de octano Research y motor algunas parafinas ligeras.*

### 2.1.2 Escala de laboratorio. Contratos con el CSIC

Una vez efectuados los ensayos con catalizadores comerciales, se vió que había cierto margen para la mejora de los mismos y se estableció un contrato con el Instituto de Catálisis (ICP/CSIC), más concretamente con el grupo del Profesor Avelino Corma, para el desarrollo de un catalizador, basado en zeolitas, que consiguiera la isomerización del n- pentano sin producir una excesiva pérdida de rendimiento por craqueo y con más resistencia a los venenos que los disponibles. Además, el catalizador tenía que presentar el suficiente avance tecnológico para que fuera patentable. Una cuidadosa combinación de tratamientos de desaluminización y la optimización del Al extrared ( ver figura 1) permitieron obtener un catalizador que superó en actividad a los catalizadores comerciales y, además, pudo ser patentado.

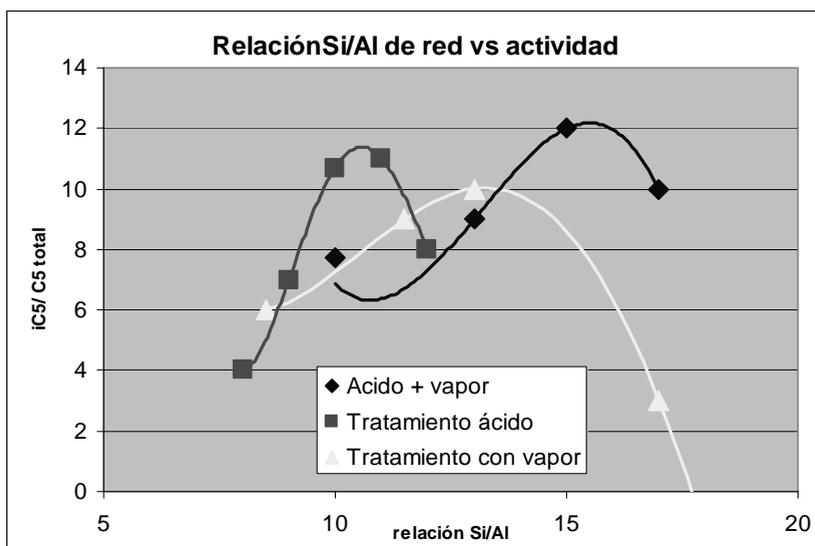


Figura 1 Influencia de la relación Si/Al obtenida con distintos tratamientos en la actividad para isomerización

### 2.1.3 Estudios de planta piloto

Los estudios en planta piloto fueron fundamentales para ver el comportamiento del catalizador con cargas reales, el tiempo de vida, la influencia de los venenos y la regeneración del mismo. En este punto es la empresa la que suele tomar las riendas de la investigación ya que las inversiones y la logística que requiere el manejo de una planta piloto son demasiado elevadas para que puedan ser afrontados por un organismo público de investigación.

En la figura 2 se pueden ver los resultados de conversión y selectividad alcanzados por el catalizador en la escala de planta piloto comparados con el mejor catalizador existente en el mercado. Las pruebas en planta piloto indicaron que el catalizador además de ser mas activo y selectivo que los

competidores tenía una resistencia al azufre superior a éstos y podía ser regenerable. El catalizador se mantuvo en planta piloto durante 3000 horas sin desactivación.

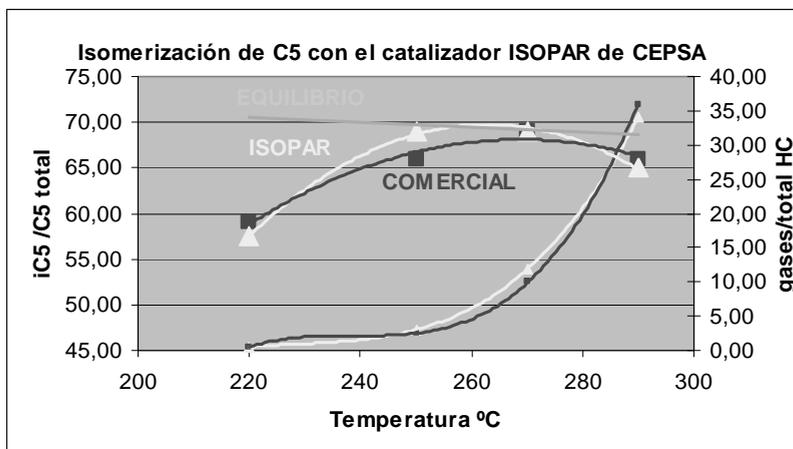


Figura 2 Estudios en planta piloto del catalizador de isomerización de CEPSA denominado ISOPAR

### 2.1.3 Escalado industrial del catalizador

El escalado industrial se desarrolló junto con una empresa de fabricación de catalizadores ya que CEPSA no disponía de recursos propios para ello. La empresa elegida fue Sud Chemie AG. Esta empresa preparó una serie de muestras que fueron probadas en planta piloto. Con ello se optimizó el proceso de fabricación del catalizador (peptización, binder, extrusión...etc.) hasta conseguir dar con los parámetros de escalado que permitieran fabricar el catalizador a nivel industrial. En la Figura 3 se puede ver la influencia de los diferentes métodos de preparación en el área BET y en la actividad catalítica.

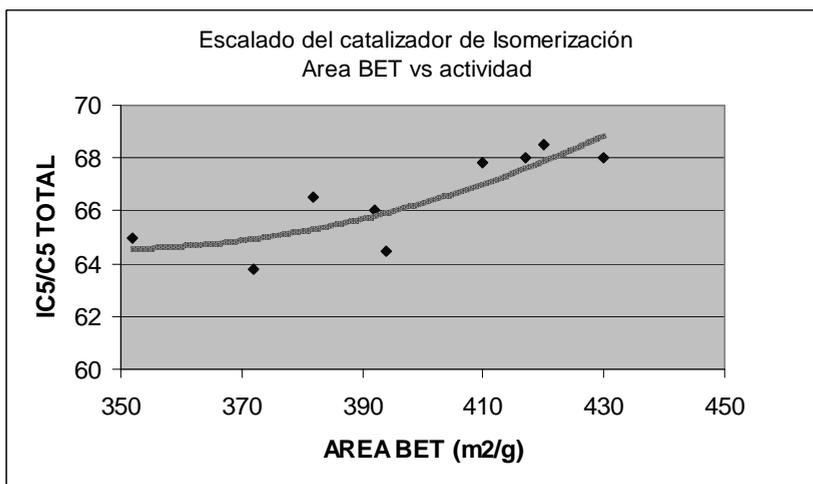


Figura 3. Escalado del catalizador a nivel industrial. Influencia del área BET En la isomerización de pentano.

### 2.1.4 Planta industrial

La Ingeniería de la planta que iba a trabajar con el catalizador fue realizada por CEPSA en asociación con una empresa de Ingeniería ( KELLLOG) Una vez preparado el catalizador a nivel industrial ( 30 Tm) se cargó en la planta y se procedió a la arrancada de la misma ( año 1996). En la figura 4 se puede ver la conversión frente al tiempo para dos ciclos de vida del catalizador con una regeneración intermedia.

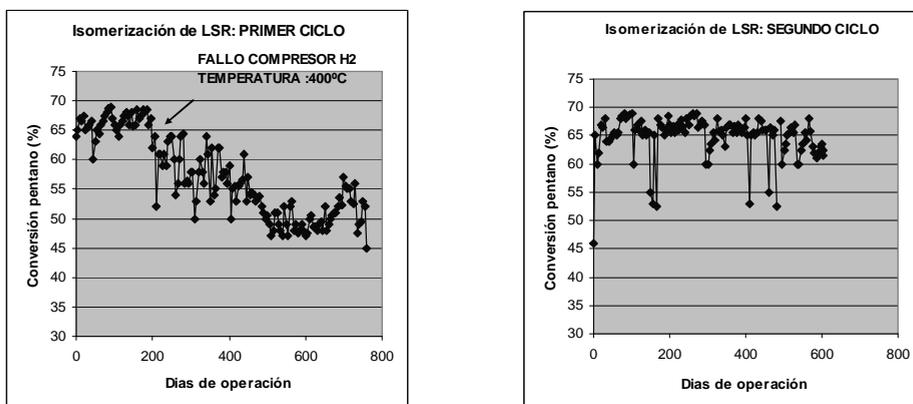


Figura 4 Datos de planta industrial de dos ciclos de catalizador con una regeneración intermedia. La caída del primer ciclo se debe a un fallo en el compresor. Posteriormente en el segundo ciclo, después del proceso de regeneración, se recuperó totalmente la actividad.

La investigación, en este caso, culminó con éxito y actualmente hay más de 20 referencias mundiales de empresas que emplean este catalizador. No obstante, hay otros casos en los que los esfuerzos no llegan a culminar el nivel industrial bien por que el objetivo era demasiado ambicioso o porque las circunstancias del mercado cambian.

Cuando una empresa se plantea una investigación a largo plazo debe de ser consciente de sus recursos y sopesar las posibilidades para llevarla a cabo con éxito. En el campo de la catálisis la competencia es muy fuerte, las grandes empresas controlan el mercado y, en el caso de España donde no hay un fabricante nacional de catalizadores, es necesario llegar a acuerdos con dichas empresas para escalar el catalizador. La investigación que desarrollan estas empresas en el campo de la catálisis no es comparable a la de una empresa petrolera pequeña por lo que es necesario encontrar parcelas en las que se pueda todavía innovar y ser competitivo.

En línea con lo anterior, la investigación que se realiza en los organismos públicos debería estar muy ligada a las empresas que necesitan cubrir ese desfase que hay entre la investigación de base que hacen los grandes fabricantes de catalizadores y la que ellos pueden realizar. El proyecto mencionado anteriormente, muy probablemente, no hubiera sido posible sin la colaboración de la parte académica (CSIC) que permitió obtener un catalizador novedoso y patentable.

Es por tanto necesaria y saludable esta colaboración, eliminando los tradicionales recelos que la industria y la academia han tenido en nuestro país. En este punto se puede dejar en el aire dos preguntas que necesariamente están relacionadas: ¿Qué espera la industria de los organismos públicos de investigación? , ¿Qué esperan los organismos públicos de investigación de la industria?

#### Bibliografía

A. Corma, J. Lázaro, J. Frontela, M. Pérez ACS, Div. Pet. Chem, 833 (1991)

A. Corma, J. Lázaro, J. Frontera US Pat. 5,057.471

Jesús Lázaro.

Investigador del Centro de Investigación de CEPSA



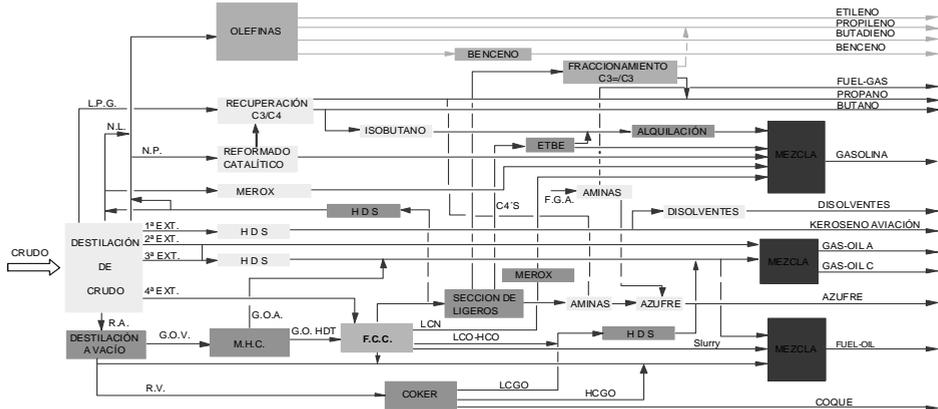
**Unidad de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC)**

Operación orientada a la maximización de destilados medios como componentes de Gasóleos.

**1.- Introducción**

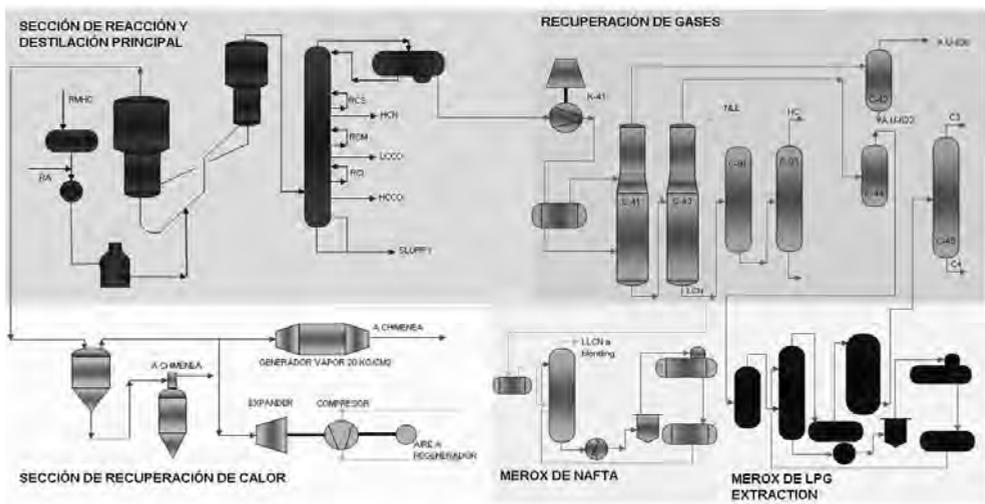
La unidad de FCC ocupa un lugar muy importante en el esquema de una refinería, ya que permite transformar cargas pesadas en productos ligeros de mayor valor. Es una planta diseñada para producir principalmente gasolina, obteniéndose adicionalmente otros productos que se incorporan como alimentación a otras unidades para producir hidrógeno, etileno, propileno, alquilato, ETBE (etil terbutil éter), LPG (gases licuados del petróleo), gasóleos y fuel oil.

**Situación del FCC en el esquema de una refinería**



La flexibilidad de la operación de una unidad de FCC permite tratar gasoil de vacío, gasoil de vacío hidrotratado y una gran diversidad de cargas que se utilizarán siempre que las necesidades de la refinería lo requieran.

**Unidad de FCC**



## 2.- Breve descripción de una unidad de FCC

La planta de FCC se compone de varias secciones. La de reacción incluye el reactor, el regenerador y la destilación principal, donde los productos de reacción sufren una primera separación. La descripción del proceso se centra en esta primera sección para un diseño *flexicracking*.

La alimentación se inyecta al riser (tubería por donde circula el catalizador desde el regenerador hasta el reactor) y se pone en contacto con el catalizador, produciéndose las reacciones de craqueo catalítico. Al salir del riser, los productos de reacción se separan en el reactor y salen, a través de ciclones hasta el fraccionador principal, donde se separan los destilados medios y un producto residual (Slurry).

La circulación de catalizador entre reactor y regenerador está asegurada por alguna de las siguientes razones:

- diferencia de presión entre ambos recipientes (alrededor de  $0,25 \text{ kg/cm}^2$ ).
- diferencias de nivel del catalizador del reactor al regenerador, cuyo nivel está fijado por un rebosadero.
- diferencia de densidad a lo largo de las líneas de transferencia.

Dentro del reactor (que actúa como separador, ya que las reacciones se producen en el riser), el catalizador usado cae a la zona de "stripping", situada en la parte inferior, donde se eliminan los hidrocarburos pesados mediante vapor en contra-corriente. El catalizador gastado sale del reactor por el fondo y circula hasta el regenerador.

El catalizador gastado contiene coque, que se elimina en el regenerador mediante una combustión completa, para lo cual se utiliza aire suministrado por un compresor. El catalizador regenerado y caliente pasa al riser, completando el ciclo.

Los humos generados en la combustión pasan a través de ciclones situados en la parte superior del regenerador a la sección de recuperación de energía.

Para mantener la actividad del catalizador, diariamente se extrae una cantidad y se introduce catalizador fresco para reponer la cantidad extraída y las pérdidas de finos a través de los ciclones.

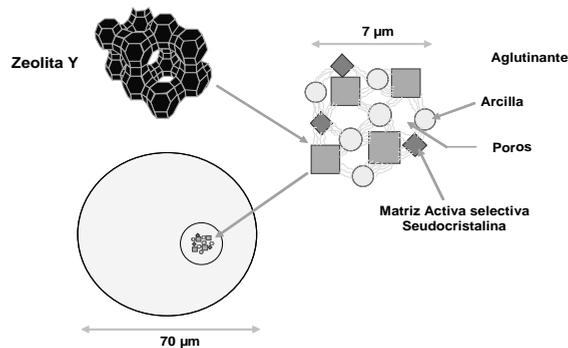
## 3.- Catalizadores

Un catalizador de FCC se compone de óxidos de alúmina y sílice, y sus principales componentes son:

- Zeolita (cristalina): Es el componente principal y responsable de la actividad, selectividad y calidad de los productos.
- Matriz activa (seudocristalina): Es la principal responsable de la reducción de productos pesados, incrementando la producción de destilados medios y productos más ligeros. Es menos selectiva a gas y coque que la zeolita.
- Aglutinante (Binder): Permite la cohesión de todos los componentes del catalizador.

El catalizador tiene otros componentes que le proporcionan resistencia a metales, y puede ir mezclado con aditivos que aseguren la combustión completa en el regenerador o que intervengan en la catálisis selectiva de reacciones, como el caso de la zeolita ZSM-5 que incrementa la producción de olefinas ligeras, principalmente propileno.

### Componentes del catalizador de FCC



#### 4.- Operación orientada a la maximización de destilados medios.

Los aspectos que se tratan a continuación resumen la situación actual de la unidad de FCC de la refinería de Puertollano (Ciudad Real).

La puesta en marcha de la unidad MHC (Mild Hydrocracking Unit) para permitir la fabricación de gasóleos de automoción con 10 ppm de azufre supone un cambio drástico en la operación del FCC, debido a la variación de la calidad de la carga..

El craqueo catalítico de la nueva carga desulfurada produce un rendimiento en carbón más bajo, por lo que es necesario realizar las siguientes acciones:

- Maximizar el reciclado de slurry a la alimentación.
- Aumentar la proporción de residuo atmosférico (RA) en la alimentación.
- Maximizar la temperatura de precalentamiento.
- Disminuir la temperatura de salida del riser.
- Cambiar el catalizador.

Al ser necesario aumentar la recirculación de *Slurry* y la proporción de RA para ajustar el balance de calor, el inventario de catalizador sufre un incremento en el contenido en metales, lo que ocasiona un mayor consumo de catalizador.

Para mejorar la situación, se procede a la reformulación del catalizador por parte del fabricante, haciéndolo más resistente a los metales y aumentando la selectividad a destilados medios, para lo cual, entre otras cosas, se aumenta la proporción de matriz y se disminuye la de zeolita.

Las variación de las condiciones de operación afectan a la circulación de catalizador, por lo que se aumenta la temperatura de precalentamiento y se disminuye la de salida del catalizador del riser para bajar la relación CAT/OIL, lo que favorece la producción de destilados medios.

En las siguiente tablas se resumen los cambio operativos y los resultados obtenidos.

### Condiciones de operación

Variable	Caso base	Actual
Temperatura del reactor, °C	502	490
Presión del reactor, barg	2.07	2,05
Presión del regenerador, barg	2.40	2,38
Temperatura de carga al riser, °C	315	333
Circulación de catalizador, Tm/min	15.4	13.2
Cat/Oil (relación catalizador/carga)	5.37	4.24
Temperatura del regenerador, °C	699	695

### Rendimientos de productos

	Caso base	Actual
Fuel Gas	2,45	2,2
C3's	5,9	4,63
C4's	10,66	7,96
Nafta (hasta 90 °C TBP)	29,93	24,43
Nafta (90-140 °C TBP)	3,88	4,1
Nafta (140-160 °C TBP)	7,35	5,18
Nafta (160-221 °C TBP)	13,51	14,59
LCO (221- 360 °C TBP)	19,38	30,32
<b>Rendimiento en destilados</b>	<b>40,24</b>	<b>50,09</b>
Slurry	2,83	2,06
Cok	4,11	4,53

Se puede concluir que, en el proceso de craqueo catalítico en lecho fluido, el catalizador es el responsable de los rendimientos de los productos obtenidos.

Un cambio en la composición del catalizador, unido a cambio operativos que afectan a la relación catalizador/carga permiten conseguir los objetivos actuales de la unidad, en un mercado claramente decantado al consumo de diesel frente al de gasolina.

Puertollano, 30 de marzo de 2009

Antonio Ramírez Martín

Repsol Petróleo, S.A.

**SECAT '09**  
Ciudad Real, 29 Junio - 1 Julio

# **COMUNICACIONES ORALES**

ACTAS DE LA REUNIÓN SECAT '09  
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATALISIS



## ESTUDIO DE UN CATALIZADOR Rh/CeO<sub>2</sub>(Pr)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA DESCOMPOSICIÓN DE N<sub>2</sub>O EN PRESENCIA DE NO, O<sub>2</sub> Y H<sub>2</sub>O.

*S. Parres-Esclapez, A. Bueno-López, M. J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea,  
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante*

*@: sonia.parres@ua.es*

### Introducción

El N<sub>2</sub>O está considerado como uno de los seis gases de efecto invernadero con mayor impacto, (unas 300 veces superior al CO<sub>2</sub>). Algunas emisiones importantes proceden de procesos industriales específicos, como la producción de ácido nítrico. La composición real de salida de gases en una planta de ácido nítrico oscila alrededor de los siguientes valores: 900 ppm N<sub>2</sub>O, 1000 ppm NO<sub>x</sub>, 0.7-2.2% O<sub>2</sub>, 0.4-1.2% H<sub>2</sub>O. Muchos catalizadores son efectivos para la descomposición de N<sub>2</sub>O a temperaturas en torno a 400°C, tal y como se requiere para su aplicación en una planta de ácido nítrico, pero se ven fuertemente inhibidos por la presencia de oxígeno, agua y NO. En estudios previos se observó la elevada actividad del catalizador Rh/CeO<sub>2</sub>(Pr) para descomponer N<sub>2</sub>O, poniéndose en evidencia el importante efecto promotor que ejerce el soporte de ceria estabilizada con praseodimio en la actividad del rodio. El objetivo de este estudio es preparar y caracterizar un catalizador de formulación Rh/CeO<sub>2</sub>(Pr)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y comprobar su viabilidad para la descomposición de N<sub>2</sub>O en las condiciones de salida de gases de una planta de ácido nítrico. Para ello, se ha evaluado en que medida la presencia de NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O afecta a la descomposición de N<sub>2</sub>O.

### Experimental

El catalizador se preparó por impregnación con humedad incipiente de pellets de  $\gamma$ -alúmina molturados y tamizados (tamaño de partícula 0.4-0.71mm) con Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O y Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O como precursores de cerio y praseodimio. Las cantidades requeridas de cada precursor se mezclaron, se disolvieron en la mínima cantidad de agua y se adicionaron sobre la  $\gamma$ -alúmina. Posteriormente, la muestra se calcinó en aire a 600 °C durante 90 minutos (velocidad de calentamiento 10 °C/min). El rodio se introdujo en una segunda etapa utilizando un método similar al anterior y usando como precursor Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. La calcinación se realizó a 500 °C durante 2 horas. La composición final del catalizador se determinó por FRX resultando ser 0.4% Rh, 39.7% Ce, 2.5% Pr, 25.4% Al y 32.1% O. La caracterización mediante DRX y Raman confirmó la formación de la estructura tipo fluorita de la ceria. Además, se realizaron reducciones a temperatura programada de H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>) para estudiar las propiedades redox tanto del catalizador como del soporte. Los ensayos de descomposición de N<sub>2</sub>O se llevaron a cabo, a presión atmosférica, en un reactor cilíndrico de 10 mm de diámetro interno, empleando 1 g de catalizador, utilizando un caudal total de gas de 500 ml/min (velocidad espacial 30000 h<sup>-1</sup>). Se utilizaron diferentes mezclas reactivas con uno o varios de los siguientes gases: 1000 ppm N<sub>2</sub>O; 1000 ppm NO<sub>x</sub>; 1, 2.2 o 5% de O<sub>2</sub> y 2.4% H<sub>2</sub>O. Se realizaron reacciones isoterma a diferentes temperaturas entre 100 y 500°C, que se prolongaron hasta alcanzar el estado estacionario. La composición de los productos de reacción se analizó utilizando un analizador quimiluminiscencia para NO<sub>x</sub> y un cromatógrafo de gases HP6890 equipado con un detector de conductividad térmica y un sistema de dos columnas (Porapak Q para N<sub>2</sub>O, y Tamiz Molecular 13X ) para N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

## Resultados y discusión

La figura. 1 muestra los resultados de actividad catalítica obtenidos para las diferentes mezclas estudiadas. El catalizador presenta una elevada actividad. La descomposición directa de  $N_2O$  en ausencia de otros gases alcanza la conversión total a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta curva de conversión se ha tomado como referencia para la comparación con el resto de mezclas de gases multicomponentes.

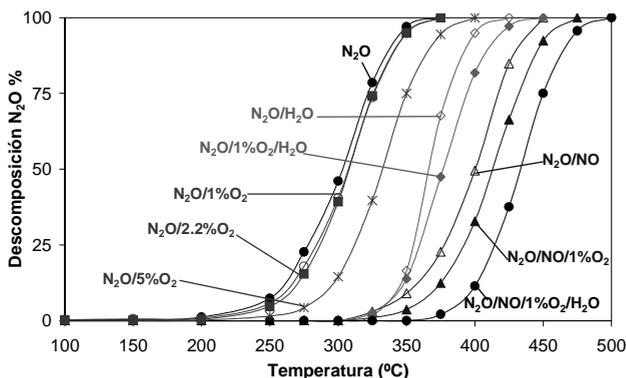


Figura 1.- Efecto de la composición del gas en la descomposición de  $N_2O$  a diferentes temperaturas.

*Mezclas de gases binarias:* Al estudiar el efecto independiente de los distintos gases, se observa que el  $O_2$  sólo presenta un ligero efecto inhibitorio en concentraciones del 5% de  $O_2$ , siendo nulo para concentraciones inferiores. El  $H_2O$  inhibe considerablemente la reacción, desplazando la curva de descomposición  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y el  $NO$  resulta el inhibitorio más potente ya que retrasa el inicio de conversión de  $N_2O$   $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Mezclas de gases ternarias:* Las diferencias entre las curvas  $N_2O/H_2O$  y  $N_2O/1\%O_2/H_2O$  son mínimas, es decir, la introducción conjunta de  $O_2$  y  $H_2O$  no genera ningún efecto sinérgico y la inhibición es sólo debida al  $H_2O$ , ya que el  $O_2$  en la concentración utilizada en este experimento no tiene efecto inhibitorio. Contrariamente, al utilizar la mezcla que contienen  $N_2O/1\%O_2/NO$ , se observa un desplazamiento en la curva de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  hacia temperaturas superiores con respecto a  $N_2O/NO$ , es decir, la presencia de  $O_2$  aumenta el efecto inhibitorio del  $NO$ . Este efecto es consecuencia de la formación de  $NO_2$  por oxidación de  $NO$  que está catalizada por el mismo catalizador. Esta reacción secundaria podría competir con la descomposición de  $N_2O$  o bien el propio producto puede desactivar el catalizador.

*Mezclas de gases cuaternarias:* Si se considera como referencia la mezcla  $N_2O/NO/O_2$ , se observa que, al adicionar  $H_2O$ , el efecto inhibitorio es menos importante de lo que se podría esperar de un fenómeno aditivo. Es importante destacar que debido a la elevada actividad presentada por el catalizador para la descomposición de  $N_2O$ , incluso al introducir todos los gases de reacción presentes en una planta de ácido nítrico, se obtienen resultados muy prometedores ya que la descomposición de  $N_2O$  se inicia a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y se alcanza el 100% de conversión de  $N_2O$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

## Conclusiones

El catalizador preparado es activo para la descomposición de  $N_2O$  en corrientes de gases complejas tales como las de las plantas de ácido nítrico. Los diferentes gases que acompañan al  $N_2O$  en la mezcla de reacción producen un efecto inhibitorio que sigue la siguiente tendencia  $NO > H_2O > O_2$ . A pesar del efecto inhibitorio se logra una considerable actividad a temperaturas en torno a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

## Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (proyecto MAT2006-12635). S. Parres agradece su beca predoctoral a Universidad de Alicante-CAM-Unión FENOSA.

## RELACIÓN ENTRE EL COMPORTAMIENTO NSR DE CATALIZADORES MONOLITICOS Pt-Ba-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y SUS PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS

*B. Pereda-Ayo\*, D. Divakar, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco*  
*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología,*  
*Universidad del País Vasco/EHU, Leioa, Bizkaia*  
*\*e-mail: pereda.ayo@gmail.com*

Dos de los principales retos tecnológicos a los que se enfrentan los fabricantes de motores son la economía de combustible y el control de las emisiones. El desarrollo de motores que trabajen con una relación aire/combustible (A/C) mayor a la utilizada en los motores de gasolina estequiométricos (A/C=14,63) permite reducir el consumo de combustible. Sin embargo, las características más complejas de las emisiones, requieren nuevas estrategias catalíticas para el control de los gases procedentes de este tipo de motores, siendo el mayor reto la reducción de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Para ello, la estrategia más prometedora es la captura de los NO<sub>x</sub> sobre centros básicos del catalizador, generalmente BaO, y posterior liberación y reducción de N<sub>2</sub> sobre centros metálicos (Pt, Rh), mediante alimentación intermitente de un agente reductor [1].

En este trabajo se han preparado cuatro catalizadores monolíticos NSR (NO<sub>x</sub> storage and reduction), tal como se presenta en la Tabla 1. El objetivo será establecer las propiedades físico-químicas de los catalizadores que deben caracterizar un catalizador con elevada capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> y su posterior reducción selectiva a nitrógeno.

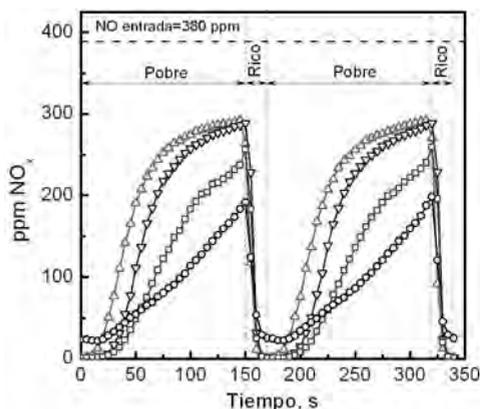
**Tabla 1.** Métodos de preparación para los catalizadores

Monolith	A	B	C
Incorporación Pt	I.H.	A	A
Incorporación Ba	I.H.	I.H.	I.H.
Temperatura calc.	500°C	550°C	500°C

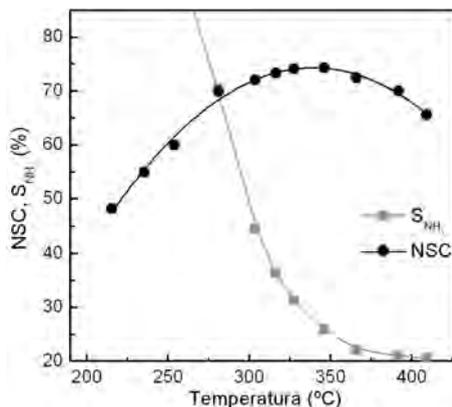
I. H. = Impregnación Húmeda; A=Adsorción;  
I. S. = Impregnación seca

Los catalizadores A, B, C y D consisten en cuatro monolitos de cordierita (D=1,2 cm, 64 celdas/cm<sup>2</sup>) recubiertos con una capa de alúmina porosa (0,07 mg cm<sup>-3</sup>, S<sub>BET</sub>=20 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). La incorporación del platino se realizó mediante adsorción o impregnación partiendo de nitrato de tetraamin platino. El BaO se incorporó mediante impregnación seca o húmeda partiendo de acetato de bario. Los detalles de las preparaciones pueden consultarse en un trabajo anterior [2]. La caracterización físico-química de los catalizadores se realizó mediante SEM-TEM, quimisorción de H<sub>2</sub>, XRD e ICP-MS.

La actividad de los catalizadores se evaluó en un reactor de flujo descendente. La composición de la corriente de entrada durante el periodo de almacenamiento (150 s) consistió en 380 ppm NO/6% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Durante el ciclo de liberación y reducción (20 s), se interrumpió la corriente de entrada de oxígeno y se alimentaron 380 ppm NO/2.3% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. En la Figura 1 se observa la evolución de la concentración de NO<sub>x</sub> a la salida del reactor. Durante el periodo pobre, los óxidos de nitrógeno son almacenados (C<sub>NO<sub>x</sub>,salida</sub><C<sub>NO<sub>x</sub>,entrada</sub>) y a continuación, éstos son liberados y totalmente reducidos (C<sub>NO<sub>x</sub>,salida</sub>≈0) durante el periodo rico. La capacidad de almacenamiento (NSC), definida como el porcentaje de moles de NO<sub>x</sub> almacenados respecto de los alimentados, se incrementa conforme la curva NO<sub>x</sub>-t se aproxima al eje de abscisas, es decir, en el orden A<B<C<D.



**Figura 1.** Ciclos de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  sobre los catalizadores A (triángulo), B (triángulo invertido), C (cuadrado) y D (círculo).  $T=350^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.** Capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  y selectividad a amoníaco catalizador D.

La actividad de los catalizadores depende tanto de la fase metálica (Pt) como de la fase alcalina (BaO) [3]. Se ha comprobado que una mejora en la dispersión metálica produce un aumento en la NSC. Dispersiones del 15, 19 y 46% dieron lugar a capacidades de almacenamiento del 47, 56 y 70% para los catalizadores A, B y C, respectivamente [2]. Por otro lado, una mejora en la distribución de la fase alcalina sobre la estructura monolítica también mejora la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . De hecho, la mejor distribución de bario en el catalizador D dio lugar a la mayor capacidad de almacenamiento (77%).

Para el catalizador D se ha estudiado la influencia de la temperatura en su comportamiento catalítico (Figura 2). Este catalizador permite lograr  $\text{NSC} > 70\%$  en el intervalo de temperaturas comprendidas entre 310 y 390°C. Durante el posterior periodo en atmósfera de  $\text{H}_2$  se logra una reducción total de los  $\text{NO}_x$  liberados y alimentados, si bien con una diferente distribución de productos. A bajas temperaturas ( $< 250^\circ\text{C}$ ) el amoníaco es el producto mayoritario, aunque también se detectan trazas de  $\text{N}_2\text{O}$ . A medida que aumenta la temperatura, la selectividad de la reacción se desplaza hacia nitrógeno, logrando un valor del 80% para una temperatura de 400°C. En el intervalo 310-390 °C, correspondiente a la operación real en motores de mezcla pobre, es posible obtener simultáneamente una alta capacidad de almacenamiento ( $> 70\%$ ) y una buena selectividad a nitrógeno ( $> 60\%$ ).

#### Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al MEC (Proyecto 06/91) y al Gobierno Vasco (Grupo Consolidado 2007) por la financiación recibida. Asimismo, uno de los autores (BPA) agradece al MEC la beca de FPI que tiene concedida.

#### Referencias

- [1] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S.-I. Matsumoto, T. Tanizawa, Catal. Today 27 (1996) 63.
- [2] J.R. González-Velasco, B. Pereda-Ayo, R. López-Fonseca, Appl. Catal. A: General, enviado.
- [3] A. Lindholm, N. W. Currier, J. Dawody, A. Hidayat, J. Li, A. Yezerets, L. Olsson, Appl. Catal. B: Environ. (2008), doi: 10.1016/j.apcatb.2008.10.004

## CATALIZADORES DE COBALTO Y NÍQUEL CON BAJO CONTENIDO METÁLICO PARA EL REFORMADO SECO DE METANO

*D. San José-Alonso, J. Juan Juan, M.J. Illán-Gómez, M.C. Román Martínez  
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante,  
David.sanjose@ua.es*

### Introducción

En los últimos años el reformado seco de metano ha sido muy estudiado debido a que produce gas de síntesis con proporción  $H_2/CO$  próxima a la unidad. Además contribuye a la eliminación de dos gases de efecto invernadero, y permite el aprovechamiento del biogás. Los mejores catalizadores para esta reacción son los metales de los grupos 8, 9 y 10, aunque solamente el cobalto y el níquel son lo suficientemente económicos para su aplicación industrial. En este trabajo se estudia la actividad, la estabilidad y el depósito de carbón en catalizadores de Co y de Ni con bajo contenido metálico (entre 1%-4% en peso), soportados en alúmina.

### Experimental

Se han preparado, mediante el método de impregnación en exceso de volumen, catalizadores de Ni y de Co soportados en alúmina, a partir de las correspondientes disoluciones de sus nitratos. Las composiciones nominales de los catalizadores son (% en peso): 1.0%; 2.5%; 4.0%. Tras la etapa de impregnación, los catalizadores se secaron durante toda la noche a 100°C. La activación se llevó a cabo in situ mediante tratamiento con  $H_2$  (60 ml/min) a 500°C y durante 90 min. La etapa de calcinación se omitió. Para la catacterización de los catalizadores se usaron las siguientes técnicas: AAS, TEM, RTP- $H_2$  y OTP. Los experimentos de actividad catalítica se llevaron a cabo a 700°C durante 6h con una mezcla  $CH_4:CO_2$  (50:50, 60ml/min), usando 0.18g de catalizador en un reactor de cuarzo de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases que dispone de un detector de conductividad térmica para el seguimiento de los productos.

### Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la conversión de metano en función del tiempo de reacción para todos los catalizadores de cobalto estudiados y, como referencia, para el catalizador Co(9%) estudiado en trabajos anteriores. El Co(1.0%) se desactiva en los primeros minutos de la reacción debido, probablemente, a que el número de sitios activos es bajo, comparado con los otros catalizadores, y éstos son cubiertos por el carbón generado durante la reacción. Los catalizadores Co(2.5%) y Co(4.0%) presentan unos niveles de conversión medios, y una desactivación muy

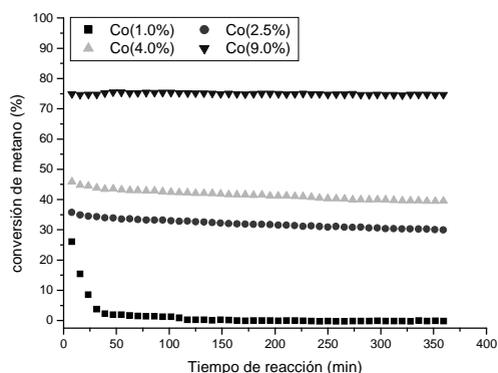


Fig1. Conversión de metano en catalizadores de cobalto de distinta composición

baja. En los catalizadores con bajo contenido en Co se deposita muy poco carbón (entre 0.4-2.1 mg de carbón por gramo de catalizador).

En la Figura 2 se muestra la conversión de metano en función del tiempo de reacción para los catalizadores de níquel estudiados y, como referencia, para el catalizador Ni(9%) previamente estudiado. Cabe destacar que, a diferencia de lo que ocurre con Co, el catalizador Ni(1.0%) presenta una actividad aceptable. Como en el caso del Co, al disminuir la cantidad de metal disminuye la conversión.

Sin embargo, al comparar la conversión de metano expresada en moles y por mol de metal (Tabla 1), se encuentra que los catalizadores con menor contenido metálico presentan mayor actividad (a excepción del Co(1.0%) que se desactiva al comienzo de la reacción) que los catalizadores de alto contenido metálico. Estos datos indican que los catalizadores con bajo contenido disponen de una mayor proporción de metal activo y sugieren una posible optimización del uso de los mismos mediante la adecuada modificación de las condiciones experimentales, concretamente de la velocidad espacial de la reacción.

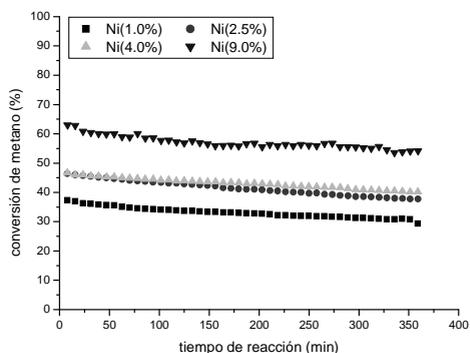


Fig 2. Conversión de metano en catalizadores de níquel de distinta composición

Tabla 1

Catalizador	Contenido metal (%)	Conversión CH <sub>4</sub> (6h) (%)	Actividad específica*
Co(1.0%)	1.0	0	0.0
Co(2.5%)	2.0	30	0.11
Co(4.0%)	4.3	40	0.07
Co(9.0%)	7.6	75	0.07
Ni(1.0%)	1.3	29	0.17
Ni(2.5%)	2.5	38	0.11
Ni(4.0%)	4.4	40	0.07
Ni(9.0%)	7.7	54	0.05

\*moles CH<sub>4</sub> / moles de metal por segundo, a t=6h

## Conclusiones

Los catalizadores de Co y de Ni soportados en alúmina con bajo contenido en metal presentan valores medios de conversión de metano. Sin embargo, la actividad específica de los mismos es más elevada que la obtenida para catalizadores con contenidos más altos. Esto sugiere que se podría incrementar la conversión de estos catalizadores mediante la adecuada selección de las condiciones experimentales.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al MEC (proyecto CTQ-2005-01358) la financiación para la investigación y la realización de la Tesis Doctoral de D. San José.

## HIDRODECLORACIÓN DE 4-CLOROFENOL CON CATALIZADORES BASADOS EN METALES NOBLES SOPORTADOS EN ARCILLAS PILAREADAS

C.B. Molina\*, A.H. Pizarro, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, Área de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Carretera de Colmenar km 15. 28049. Madrid.  
\*carmenbelen.molina@uam.es

### Introducción

Los compuestos fenólicos son sustancias orgánicas tóxicas de carácter recalcitrante. Dentro de este tipo de sustancias, los compuestos cloro y nitro-sustituídos son los de mayor toxicidad. Los clorofenoles son muy utilizados en la industria, como intermedios en la síntesis de compuestos clorados de mayor peso molecular, tintes, herbicidas y pesticidas, a la vez que se producen durante el tratamiento de blanqueo de pastas celulósicas y en las operaciones de cloración del agua. Entre los diferentes métodos existentes para su eliminación destaca la Hidrodechloración Catalítica (HDC) por las bajas temperaturas y presiones de operación necesarias para conseguir altas conversiones de clorofenoles sin subproductos tóxicos. Se han investigado distintos catalizadores para este proceso, principalmente a base de metales nobles soportados en alúmina o carbón activo [1-3]. En este trabajo se ha llevado a cabo la HDC de 4-clorofenol (4-CF) en fase líquida, empleando ácido fórmico como agente reductor y catalizadores basados en metales nobles (Pt, Pd y Rh) soportados en arcillas pilareadas, materiales microporosos con interesantes propiedades texturales y catalíticas.

### Procedimiento experimental

La preparación de los catalizadores ensayados se llevó a cabo por impregnación de arcillas pilareadas con Al previamente preparadas y calcinadas a 350°C con disoluciones de  $H_2PtCl_6$ ,  $PdCl_2$  y  $RhCl_3$ . Tras la impregnación, los sólidos se calcinaron a 500 °C. Los contenidos metálicos estudiados fueron 1,5; 3 y 5 % en peso en el caso de las arcillas pilareadas Pd-Al y 5 % en peso en el de las arcillas Pt-Al y Rh-Al. Los experimentos de HDC se llevaron a cabo de forma discontinua en un reactor encamisado de vidrio, a 70 ó 90°C y presión atmosférica. La razón molar ácido fórmico/4-CF empleada fue de 500 y la concentración inicial de la disolución de 4-CF fue de 100 mg/L. El estudio de la reacción se llevó a cabo mediante la medida de la variación con el tiempo de las concentraciones, tanto del reactivo, 4-CF (medido por HPLC), como de los productos formados: fenol (medido por HPLC) y ciclohexanona (medida por CG/FID).

### Resultados y discusión

Tabla 1. Propiedades de las arcillas pilareadas

	$d_{001}$ (Å)	Área BET ( $m^2/g$ )
Al-PILC	20,1	298
PtAl-IMP-5	19,2	224
RhAl-IMP-5	19,5	161
PdAl-IMP-1,5	18,8	187
PdAl-IMP-3	18,6	146
PdAl-IMP-5	18,3	135

En la Tabla 1 se recogen los valores de espaciado basal ( $d_{001}$ ) y área superficial de las arcillas pilareadas sintetizadas. El valor  $d_{001}$  de las arcillas que contienen metales nobles es algo inferior al obtenido con la arcilla pilareada únicamente con Al, debido a la presencia de dichos metales. Asimismo, el área superficial también disminuye, haciéndolo en mayor medida al aumentar la cantidad de metal noble en el catalizador.

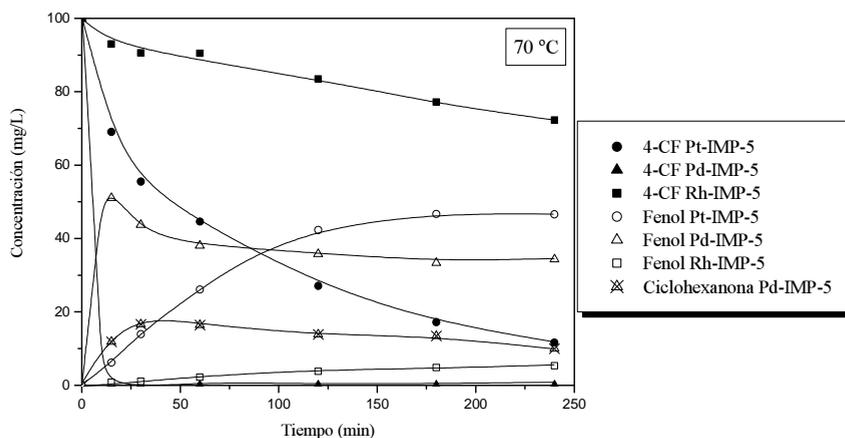


Figura 1. - HDC de 4-CF con arcillas pilareadas impregnadas con Pt, Pd y Rh (5% peso) a 70 °C.

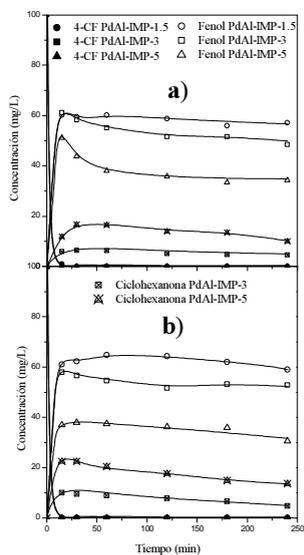


Figura 2. - HDC de 4-CF con arcillas pilareadas Al-Pd a 70 °C.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer el soporte financiero conseguido con los proyectos CTQ2008-03988/PPQ y CCG08-UAM/AMB-4453.

#### Referencias

- [1] S. Chandra Secar, J. Krishna Murthy, P. Kanta Kao, K.S. Rama Rao, *Appl. Catal. A: Gen.* 271, 95 (2004).
- [2] L. Calvo, A.F. Mohedano, J.A. Casas, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. B: Environ.* 67, 68 (2006).
- [3] E. Díaz, A.F. Mohedano, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 3840 (2008).

## OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO SOBRE UN CATALIZADOR CuO-CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO REDOX

V. Bescós, M.P. Lobera, C. Téllez\*, J. Herguido, M. Menéndez  
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I<sup>3</sup>A), Universidad de Zaragoza, 50018 -  
Zaragoza, ESPAÑA. \*e-mail: ctellez@unizar.es

### Introducción

El hidrógeno puede producirse a partir de reformado con vapor, reformado térmico u oxidación parcial de gas natural, hidrocarburos ligeros o alcoholes; formándose cantidades importantes de CO (0.5-2% de CO). Con objeto de poder emplear dicho hidrógeno como corriente de entrada para pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) que operen a baja temperatura, es necesario eliminar casi completamente el CO presente, ya que su presencia reduce la eficiencia de la PEMFC debido al envenenamiento del Pt. La oxidación preferencial de CO (CO-PROX) se considera uno de los métodos más efectivos y económicos para la obtención de concentraciones de CO aceptables (por debajo de aprox. 100 ppm) [1]. En la literatura, entre los catalizadores que se han utilizado para la reacción CO-PROX están preferentemente óxidos metálicos (CoO<sub>x</sub>, CuO-CeO<sub>2</sub>) o metales nobles (Au, Pt, Rh, Ru y bimetálicos Pt-Sn) soportados. Recientemente en las formulaciones basadas en la estrecha interacción entre CuO y CeO<sub>2</sub> se ha encontrado características prometedoras en cuanto a su actividad, selectividad y estabilidad en esta reacción. La particular habilidad de los sistemas cobre-ceria ha sido esencialmente atribuida a las excepcionales propiedades redox alcanzadas por los centros activos como consecuencia de la interacción entre ambos componentes [1-4]. Este comportamiento puede verse favorecido trabajando con un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ), en el que existen dos zonas de distinta naturaleza redox, de manera que el catalizador está sujeta a etapas alternativas de oxidación y reducción en un único reactor [5]. El objetivo del presente trabajo es el estudio del reactor RLFDZ aplicado a la reacción CO-PROX optimizando el modo de contacto, cosa que ha recibido hasta la fecha menos atención en los estudios presentados en la literatura.

### Sistema Experimental

El catalizador CuO-CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con un 2 % Cu en peso y 8 % Ce en peso) se sintetizó usando un método de impregnación a humedad incipiente similar al descrito por Park y cols. [6]. Para conocer mejor las propiedades del catalizador, diferentes muestras de catalizador fresco y usado se han caracterizado mediante BET, XRD, ICP y TPR. Los estudios cinéticos se han realizado en un reactor RLFDZ, donde el H<sub>2</sub> con CO y el O<sub>2</sub> se pueden alimentar en distintas zonas del reactor. Los productos gaseosos resultantes se analizan por cromatografía de gases con un equipo Agilent 3000 Micro GC y mediante espectrometría de masas con un equipo OmniStar Prisma<sup>TM</sup>.

### Discusión y Resultados

Se han estudiado diferentes configuraciones del reactor RLFDZ, variando el modo en que se alimenta cada reactante, de modo que alimentar el O<sub>2</sub> por la parte inferior del reactor y el H<sub>2</sub>+CO en un punto intermedio del lecho (desde la parte inferior 0.3 veces la altura total del lecho de catalizador) es la configuración que mejores resultados produce. Además, una

distribución más eficiente del  $O_2$  utilizado para la reacción posibilita mejorar los resultados. Así alimentando un 70% del  $O_2$  total junto con el  $H_2+CO$  en el punto intermedio del lecho y alimentando el resto del  $O_2$  por la zona inferior del reactor se consigue una distribución óptima del  $O_2$ . Todos los resultados mostrados corresponden al estado estacionario y han sido obtenidos tras 2 h de reacción con la configuración óptima del reactor RLFZ.

La figura 1 muestra un máximo de conversión de CO ( $X_{CO}$ ) con la temperatura de reacción. Esto puede deberse a que a medida que aumenta la temperatura, comienza a producirse la reducción masiva a  $Cu^+$ , dando lugar a una velocidad mayor de oxidación de hidrógeno, evidenciando que las nanopartículas de óxido de cobre parcialmente reducidas constituyen los sitios activos para este proceso [3]. La figura 2 muestra  $X_{CO}$  frente al exceso de  $O_2$  utilizado,  $\lambda=2[O_2]/[CO]$ ; de modo que  $\lambda=1$  es la cantidad estequiométrica de  $O_2$  para que la reacción CO-PROX tuviese lugar completamente. Al aumentar la cantidad de  $O_2$  utilizada,  $X_{CO}$  aumenta, pero para valores grandes de exceso de oxígeno ( $\lambda=3$ ),  $X_{CO}$  disminuye; además al aumentar  $\lambda$ , disminuye la selectividad a  $CO_2$ , debido a que se ve más favorecida la oxidación de  $H_2$  [4].

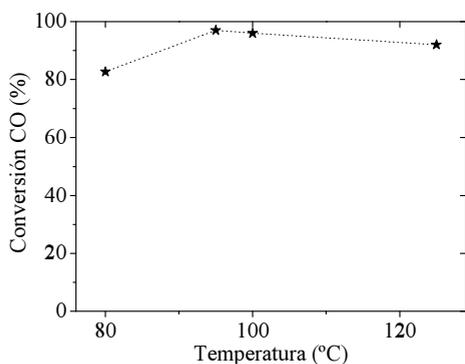


Fig. 1. Evolución de  $X_{CO}$  (%) con la temperatura. 45 %  $H_2$ , 1% CO, el resto es argón,  $\lambda=3$ ,  $W_i/F_{co} = 6100$  s kg/mol.

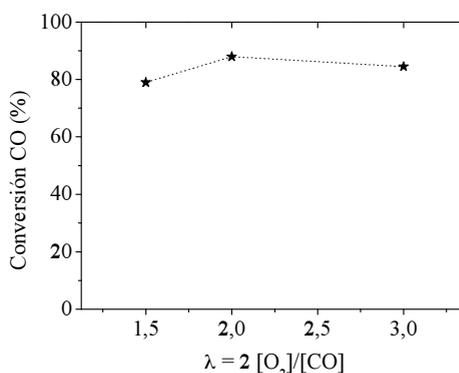


Fig. 2. Variación  $X_{CO}$  (%) con concentración de  $O_2$ .  $T=100$  °C, 45 %  $H_2$ , el resto es argón, 1% CO,  $W_i/F_{co} = 4890$  s kg/mol.

## Conclusiones

El catalizador de  $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$  sintetizado muestra una alta actividad a bajas temperaturas en la oxidación selectiva de CO en un RLFZ presentando un máximo con la temperatura de reacción. La adecuada distribución de los reactivos que aporta el uso de un reactor RLFZ, permite optimizar el rendimiento del proceso.

## Agradecimientos

A la DGI la financiación del proyecto CTQ2007-63420-PPQ. MP. L. al MEC la beca FPI, BES-2005-10057.

## Referencias

- [1] E.D. Park, D. Lee, H.C. Lee, Catal. Today 139, 280 (2009).
- [2] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis, Catal. Today 75, 157 (2002).
- [3] A. Martínez-Arias, A.B. Hungria, G. Munuera, D. Gamarra, Appl. Catal. B 65, 207 (2006).
- [4] P.K. Cheekatamarla, W. S. Epling, A.M. Lane, J. Power Source 147, 178 (2005).
- [5] J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría, Catal. Today 100 181 (2005).
- [6] J.W. Park, J.H. Jeong, W.L. Yoon, H. Jung, H.T. Lee, D.K. Lee, Y.K. Park, Y.W. Rhee, Appl. Catal. A 274, 25 (2004)

## ESTUDIO DE LA AROMATIZACIÓN DE METANO EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS

M. P. Gimeno<sup>a</sup>, J. Soler<sup>b</sup>, M. Menéndez<sup>a</sup>, J. Herguido<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), <sup>b</sup>Instituto de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, c/María de Luna 3, 50018 Zaragoza..

@: jhergui@unizar.es

### Introducción

Está comúnmente aceptado que el gas natural va representar un papel importante en el futuro tanto como fuente de energía como materia prima en la industria petroquímica. Una de las aplicaciones más interesantes es la conversión directa de metano en productos aromáticos de alto valor añadido [1], que puede constituir incluso una alternativa a los procesos GTL que pasan por una etapa intermedia de gas de síntesis, cara y poco eficiente energéticamente. Los catalizadores bifuncionales, en los que se combina la función ácida con la función metálica, se consideran los más adecuados para llevar a cabo la aromatización de metano. Dentro de este grupo, es el molibdeno soportado sobre zeolita HZSM-5 el que presenta mejores resultados puesto que es más activo y selectivo a benceno [1, 2]. El principal inconveniente es su bajo tamaño de partícula y resistencia mecánica, lo cual impide que sea utilizado en reactores de lecho fluidizado. Por ello, al igual que en otras aplicaciones industriales de las zeolitas, es necesario el uso de un aglomerante para proporcionar un mayor tamaño de partícula, junto a una adecuada resistencia mecánica.

El objetivo de este trabajo es obtener un sistema continuo, en el cual se evite la desactivación del catalizador manteniéndose altas selectividades a benceno, tolueno y xileno (BTX). En primer lugar se ha sintetizado un catalizador con una buena resistencia mecánica así como con un tamaño de partícula óptimo para ser utilizado en reactores de lecho fluidizado, estudiándose el efecto de la bentonita sobre las propiedades fisicoquímicas del catalizador de Mo/HZSM-5, así como sobre la conversión de metano y la selectividad a BTX.

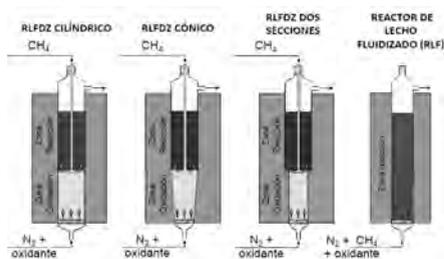


Figura 1. Diferentes configuraciones de reactor empleadas

Se ha utilizado tanto un reactor de lecho fluidizado convencional (RLF), como un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLF DZ) con diferentes configuraciones (figura 1), incluyendo dos con sección variable [3]. El RLF DZ logra separar las etapas de desactivación y regeneración, y el uso de una sección variable permite la utilización de caudales mucho menores en la zona inferior.

El método de preparación del catalizador está compuesto de tres etapas: la aglomeración de la zeolita ZSM-5 con bentonita, el intercambio iónico con HCl para recuperar la función ácida, y la incorporación de la función metálica (molibdeno) mediante intercambio iónico/impregnación incipiente [4].

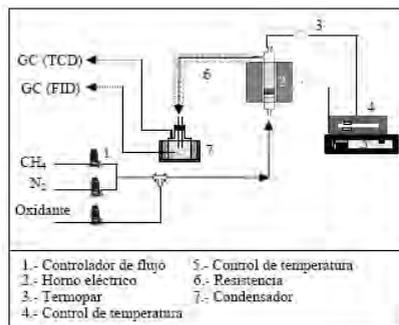


Figura 2. Sistema experimental

El sistema experimental empleado en el estudio paramétrico de la aromatización de metano se muestra en la figura 2. Los reactivos gaseosos se alimentaron mediante controladores de flujo másico (Alicat Scientific). La alimentación de reactivos a una altura intermedia del reactor, cuando fue necesario, se realizó mediante sondas móviles de cuarzo introducidas por la parte superior del mismo. La tubería de salida del reactor se mantuvo a temperaturas de aproximadamente 250 °C mediante resistencias eléctricas para evitar fenómenos de condensación. Los productos obtenidos y el reactivo no reaccionado se analizaron por GC-FID y GC-TCD.

En primer lugar se estudió el efecto del tipo de reactor. Se observó que el RLF es más estable y proporciona selectividades mayores a benceno que el reactor de lecho fijo. No obstante, en ambos reactores se observaba la desactivación del catalizador. Por ello se propuso el RLFZ como un reactor idóneo para llevar a cabo la aromatización de metano. Se han estudiado diferentes configuraciones de RLFZ y, aunque en todas se alcanzaba el estado estacionario, se observó que la geometría tiene un efecto drástico sobre la conversión y selectividad a BTX (figura 3).

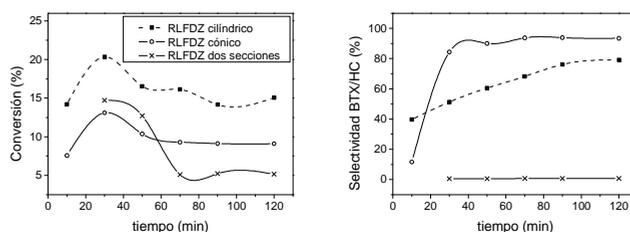


Figura 3. Evolución de la conversión y selectividad a BTX/HC en función de la configuración del RLFZ.

El RLFZ cilíndrico presenta la mayor conversión, sin embargo es el RLFZ cónico el que muestra mejor selectividad a BTX. El RLFZ con dos secciones cilíndricas muestra los resultados más bajos tanto en conversión como en selectividad, probablemente debido al cambio repentino de sección. Los resultados indican que la fluidodinámica y la circulación interna del sólido son aspectos clave en este tipo de reactores.

Asimismo, se ha estudiado el efecto del tipo de oxidante ( $O_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ ). Todos los oxidantes proporcionan resultados similares de selectividad a BTX ( $\approx 95\%$ ), sin embargo, se aprecian claras diferencias en conversión, siendo el  $CO_2$  el que muestra mejores resultados.

#### Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Ministerio de Ciencia y Tecnología por el apoyo prestado a través del proyecto CTQ 2007-63420-PPQ.

#### Referencias

- [1] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.*, 21, 35 (1993).
- [2] Y. Xu, X. Bao, L. Lin, *J. Catal.*, 216, 386 (2003).
- [3] M. Menéndez, J. Herguido, C. Téllez, J. Soler, M.P. Gimeno, Solicitud de patente española 200801839 (2008).
- [4] F. Dorado, R. Romero, P. Cañizares, A. Romero, *Appl. Catal. A*, 274, 79 (2004).

## DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO Y MEMBRANA DE FIBRA HUECA

M. P. Gimeno<sup>a</sup>, Z. Wu<sup>c</sup>, J. Soler<sup>b</sup>, J. Herguido<sup>a</sup>, M. Menéndez<sup>a</sup>, K. Li<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), <sup>b</sup>Instituto de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, c/María de Luna 3, 50018 Zaragoza.

<sup>c</sup>Department of Chemical Engineering, Imperial Collage. Reino Unido

@: qtmiguel@unizar.es

### Introducción

El propileno, una de las olefinas más importantes de la industria petroquímica [1], se utiliza como producto de partida para una gran variedad de polímeros y productos intermedios. Aunque la mayor parte del propileno se produce conjuntamente con el etileno, la creciente demanda hace necesario recurrir a otros procesos como la deshidrogenación de propano.

La deshidrogenación de propano es una reacción altamente endotérmica ( $\Delta H = 120$  kJ/mol a 298 K) y fuertemente limitada por el equilibrio (a 773 K la conversión de equilibrio es del 30 %). Para superar la conversión de equilibrio se ha propuesto el empleo de reactores de membrana, siendo probablemente el material más innovador las membranas de fibra hueca de paladio [2, 3]. El objetivo principal de este estudio es el uso de reactores de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ) en la deshidrogenación catalítica de propano sobre un catalizador comercial de platino, ya que en dichos reactores el catalizador está sujeto a etapas alternativas de oxidación del coque y reacción [4]. Esto permite la mejora de la deshidrogenación de propano, puesto que de este modo se puede operar en continuo realizando in-situ la regeneración del catalizador. Asimismo, y como aspecto completamente novedoso, se propone la combinación de las membranas de fibra hueca de paladio con el RLFDZ. La finalidad de este nuevo diseño de reactor es poder retirar el hidrógeno generado, aumentando así la conversión de equilibrio, y al mismo tiempo contrarrestar la formación de coque, que es más rápida en los reactores de membrana, gracias al uso del RLFDZ.

El sistema experimental empleado tiene como elemento más destacado un reactor de lecho fluidizado de dos zonas con cambio de sección [5], combinado con una membrana de paladio de fibra hueca (Fig 1).

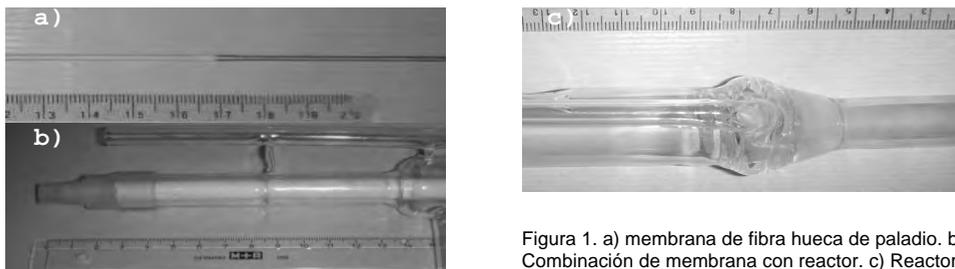


Figura 1. a) membrana de fibra hueca de paladio. b) Combinación de membrana con reactor. c) Reactor de lecho fluidizado de dos zonas con cambio de sección.

La alimentación del reactivo oxidante se realiza por la parte inferior del reactor a través de una placa distribuidora de cuarzo poroso, mientras que el propano se alimenta a mitad de lecho mediante un difusor exterior (Fig1,b). Se generan de este modo dos zonas en el lecho con distinta atmósfera reactiva. El hidrógeno producido se retira con una bomba de vacío conectada a la membrana de Pd de fibra hueca. Los productos obtenidos se analizan por GC-FID y GC-TCD.

Tabla 1. Variables de operación e intervalos estudiados

%O <sub>2</sub>	Temperatura, K	W <sub>cat</sub> reacc.(g)
1-19	723-823	6-9

Se ha estudiado el efecto de las principales variables de operación: temperatura, presión parcial de oxígeno y peso de catalizador (W<sub>cat</sub>) en la zona de reacción (Tabla 1).

El coque formado durante la reacción de deshidrogenación de propano se quema en la zona de regeneración. Por tanto, la cantidad de O<sub>2</sub> alimentada es una variable importante en el funcionamiento del RLFDZ. En todos los casos es posible alcanzar el estado estacionario, sin embargo, se observa un máximo en conversión cuando se alimenta la cantidad óptima de oxidante, capaz de regenerar el catalizador sin modificar su estado de oxidación. La selectividad a propileno es inversamente proporcional al porcentaje de O<sub>2</sub> en la alimentación, debido a que un exceso de éste puede llegar a alcanzar la zona de reacción, provocando la combustión del reactivo o producto (Fig. 2).

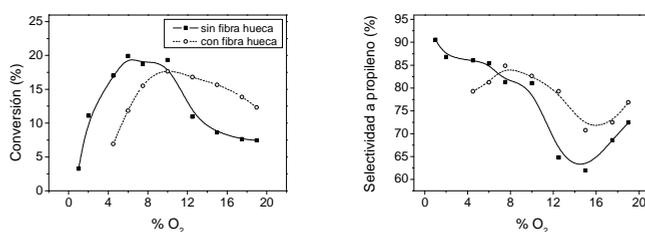


Figura 2.- Evolución de la conversión y selectividad a propileno con el % O<sub>2</sub> en la alimentación, con y sin fibra hueca. T<sup>a</sup>=823 K, W<sub>cat</sub>=15 g.

En la figura 2 se advierte que el empleo de la fibra hueca ocasiona una modificación del máximo observado en conversión, causado probablemente por un aumento de la concentración de coque provocada por la disminución de la presión parcial de hidrógeno. Asimismo, se observa que para iguales condiciones de operación, el empleo de la membrana de fibra hueca permite alcanzar mayores selectividades a propileno.

#### Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Ministerio de Ciencia y Tecnología por el apoyo prestado a través del proyecto CTQ 2007-63420-PPQ.

#### Referencias

- [1] S. Plotkin, *Catal. Today*, 106, 10 (2005).
- [2] S. N. Paglieri, J. D. Way, *Sep. Purif. Methods*, 31, 1 (2002).
- [3] S. H. Israni, B. K. R. Nair, M. P. Harold, *Catal. Today*, 139, 299 (2009).
- [4] J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría, *Catal. Today*, 100, 181 (2005).
- [5] M. Menéndez, J. Herguido, C. Téllez, J. Soler, M.P. Gimeno, Solicitud de patente española 200801839

## DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE CICLOHEXANOL A CICLOHEXANONA CON CATALIZADORES DE Cu-Cr

*Arturo Romero, Aurora Santos, E. de la Parra, E.Simón\* y P.Yustos*  
*Dpto. Ingeniería Química. Facultad CC. Químicas, Universidad Complutense Madrid,*  
*Ciudad Universitaria s/n 28040, Madrid*  
*@: ernesto\_simon82@hotmail.com*

### Introducción

Actualmente la producción de poliamidas ocupa una posición relevante en la industria textil. Son numerosas las aplicaciones de los diferentes tipos de nylon en el mercado. El nylon 6, uno de los más característicos y de mayor producción, se obtiene a partir de la polimerización de la  $\epsilon$ -caprolactama. La presencia de impurezas en la  $\epsilon$ -caprolactama puede generar fibras de mala calidad, que no pueden emplearse en las aplicaciones requeridas debido al deterioro de sus propiedades, tales como la dureza o la tenacidad. Para evitar esto, durante la producción de la  $\epsilon$ -caprolactama es necesario llevar a cabo un control exhaustivo de las impurezas. El proceso clásico o convencional de producción de  $\epsilon$ -caprolactama se basa en la oximación de la ciclohexanona y posterior trasposición a  $\epsilon$ -caprolactama. La ciclohexanona se obtiene por oxidación de ciclohexano a mezclas ciclohexanol-ciclohexanona, separando y deshidrogenando el ciclohexanol a ciclohexanona. La deshidrogenación y oxidación son las principales etapas causantes de las impurezas que aparecen en el proceso. En este trabajo se estudian las obtenidas en la reacción de deshidrogenación.

Existen dos técnicas de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona: a alta temperatura (350-450°C) empleando catalizadores de ZnO/CaCO<sub>3</sub>, y a baja temperatura empleando catalizadores con contenido en Cu (200-300°C). En esta reacción, reversible y endotérmica, tienen lugar otras reacciones secundarias como son la aromatización de ciclohexanol a fenol, la deshidratación de ciclohexanol a ciclohexeno, condensación de ciclohexanona a ciclohexilidenciclohexanona, etc [1]. Recientes investigaciones se han centrado en el estudio de catalizadores que presenten elevados rendimientos a ciclohexanona y bajas velocidades de formación de impurezas [2,3].

### Experimental

Se ha estudiado la deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona a baja temperatura con dos catalizadores comerciales de cobre. Estos catalizadores se diferencian en su contenido de CuO y de la relación cobre-cromito, así como diferentes promotores. Sus propiedades y composición se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores

Nomenclatura	Catalizador	Composición	Propiedades Físicas			
			$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$S_p$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$d_p$ (mm)
<b>CAT1</b>	Engelhard Cu-1230	15% CuO 44% (2CuO)Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12% BaCrO <sub>4</sub> 29%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05	120	0,36	pellets 1,6
<b>CAT2</b>	Engelhard Cu-0203T	67-77% CuO 20-30% Cu cromito 1-3% Grafito sintético	2	10	0,10	pellets 3,175

La deshidrogenación de ciclohexanol en fase gas se ha llevado a cabo a presión atmosférica y a las temperaturas de 250 y 290°C en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de 0,85 cm de diámetro interno y 25 cm de longitud. El reactor ha sido cargado con 10 gramos de cada catalizador y se ha introducido en un horno con control PID de la temperatura y un precalentador, para vaporizar toda la línea de líquido antes de su entrada al reactor y alcanzar así las condiciones de operación. Se alimenta ciclohexanol (105889, Sigma-Aldrich) con un 5% de ciclohexanona (29135, Sigma-Aldrich) para evitar su solidificación en la instalación. El caudal de líquido se ha variado de 1 a 0,075 mL min<sup>-1</sup>, correspondientes a tiempos espaciales en el lecho,  $W/F_{OL}$ , de 17,7 A 236,4 g<sub>cat</sub> h mol<sup>-1</sup>.

## Resultados

Se ha comprobado que los catalizadores son estables a tiempos de operación acumulados (t.o.s.) de al menos 300 horas. La conversión de ciclohexanol se ha determinado mediante la medida del caudal volumétrico de hidrogeno producido (Flowmeter 0101-0113 Agilent). Los resultados obtenidos de conversión de ciclohexanol para ambos catalizadores se muestran en las Figuras 1 y 2 para cada temperatura. En ambos catalizadores se alcanzan conversiones próximas a la del equilibrio para altos valores de  $W/F_{OL}$ .

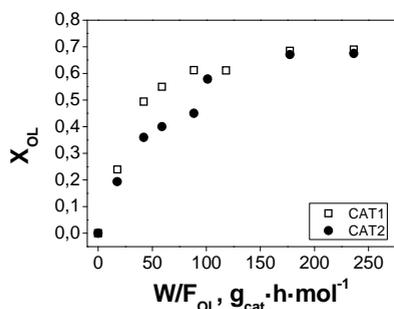


Figura 1.- Conversión de ciclohexanol a T = 250°C

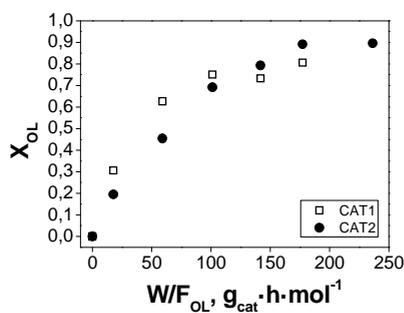


Figura 2.- Conversión de ciclohexanol a T = 290°C

Los productos e impurezas de la fase gas y de la fase líquida se han determinado mediante GC/MS (HP6890N GC-MS, detector inert XL MSD 5975B). En la Tabla 2 se muestran de forma cualitativa las impurezas determinadas para cada catalizador. Con el catalizador 1 se ven favorecidas las reacciones de deshidratación y de condensación, frente al catalizador 2 que favorece las de deshidrogenación.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de esta investigación al Ministerio de Ciencia e Innovación por los proyectos CTM 2006\_00317 y PET2008\_0130.

### Referencias

- [1] V.Z.Fridman, A.A. Davydov et al., *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 545-557.
- [2] Dinghao Ji, Wanchun Zhu et al., *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1891-95.
- [3] B.M. Nagaraja, A.H. Padmasri et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 278 (2007) 29-37.

Tabla 2. Impurezas identificadas

COMPUESTO	CAT1	CAT2
Ciclohexano	+	
Ciclohexeno	+++	+
Benceno	+	+
2-Ciclohexen-1-ona	+	+
Ciclohexil-ciclohexeno	++	
Oxibiciclohexano	+	+
3-Ciclohexil-ciclohexeno	+	+
2-Ciclohexil-ciclohexanona	+++	++
2-Ciclohexil-fenol		+
Fenol	+	++
2- Ciclohexiliden-ciclohexanona	+++	++
2-Ciclohexil-ciclohexanol	++	+

## PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR REFORMADO OXIDATIVO DE DIESEL SOBRE CATALIZADORES DERIVADOS DE $\text{LaCo}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ (M = Ru, Fe) y $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$ (M = Gd, Ca)

N. Mota<sup>1</sup>, M.C. Álvarez-Galván<sup>1</sup>, R.M. Navarro<sup>1</sup>, F. Rosa<sup>2</sup>, J.L.G. Fierro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid

<sup>2</sup>Centro de Experimentación "El Arenosillo" (INTA), Ctra. San Juan del Puerto, km 33, 21130  
Mazagón (Huelva)

@: noelia.mota@icp.csic.es

### Introducción

En la actualidad, las tecnologías basadas en el uso del hidrógeno como vector energético se están estudiando extensamente por motivos medioambientales y de eficiencia energética. Existe un gran interés en el desarrollo de sistemas para producir hidrógeno *in situ* a partir de hidrocarburos líquidos como alternativa a los problemas técnicos que presenta en la actualidad el almacenamiento de hidrógeno. Entre los hidrocarburos líquidos, el diesel se presenta como un excelente candidato debido a su elevada densidad energética y a una infraestructura de suministro bien establecida. Sin embargo, su reformado presenta problemas, tales como la necesidad de una elevada temperatura de reacción, la formación de coque y la presencia de compuestos de azufre en la alimentación. Por tanto, el éxito en la extracción de hidrógeno de las moléculas de hidrocarburos del diesel depende, en gran parte, del desarrollo de catalizadores que cumplan con estos requerimientos. El uso de óxidos tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ), tales como  $\text{LaCoO}_3$ , como precursores catalíticos, constituye una buena opción, ya que estos óxidos, bajo condiciones de reacción, dan lugar a partículas metálicas de cobalto altamente dispersas sobre una matriz de óxido de lantano, con elevada actividad para la producción de hidrógeno y resistentes a la desactivación por coque y azufre<sup>1</sup>. Con la finalidad de mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores derivados de precursores  $\text{LaCoO}_3$ , se pueden introducir modificaciones estructurales y electrónicas en los precursores mediante la sustitución parcial de los cationes La y Co por otros elementos<sup>2,3</sup>. Teniendo en cuenta este escenario, el objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de la sustitución parcial de Co y La en las propiedades fisicoquímicas de precursores  $\text{LaCo}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$  (M = Ru, Fe) y  $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$  (M = Gd, Ca) y su influencia en la actividad de los catalizadores derivados de ellos en el reformado oxidativo de diesel para producir hidrógeno.

### Experimental

Los precursores de tipo perovskita  $\text{LaCo}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$  (M = Ru, Fe) y  $\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{CoO}_3$  (M = Gd, Ca) se sintetizaron utilizando el método sol-gel de los citratos modificado. La resina resultante se secó a 573 K y se calcinó a 1023 K durante 4 h. Las muestras se caracterizaron por XRD, TPR, XPS e isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ . Las medidas de actividad en el reformado de diesel se realizaron usando 100 mg de catalizador en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica a 1023 K. Los reactivos se alimentaron con una relación molar de  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{C} = 3/0.5/1$ . El flujo de gas se mantuvo en 75  $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$  ( $\text{GHSV} = 20,000 \text{ h}^{-1}$ ). Los datos de actividad

se presentan como rendimiento a hidrógeno (% de H<sub>2</sub> producido en relación al máximo, considerando además el H<sub>2</sub> obtenido mediante la reacción de WGS).

## Resultados y Discusión

La caracterización fisicoquímica de los precursores perovskita mostró diferencias en su composición superficial, tamaño medio de cristal y propiedades redox. El análisis XRD muestra que la sustitución parcial de Co y La conduce a modificaciones estructurales, tal como indican los valores de tamaño medio de partícula cristalina (calculado por la ecuación de Scherrer) y los cambios en los parámetros de red (Tabla 1). Como se observa en la Tabla 1, la sustitución parcial de Co por Ru o Fe y la del La por Ca o Gd conduce a un descenso en el tamaño de partícula cristalina, más notable en el caso de la sustitución con Ru. La sustitución catiónica en los precursores afecta a la reducibilidad y exposición superficial de las fases de Co en los catalizadores derivados. De entre las muestras estudiadas, sólo el precursor sustituido con Ru mejora la reducibilidad del precursor base LaCoO<sub>3</sub>.

Tabla 1. Parámetros de red, tamaño medio de partícula, su superficie específica y rendimiento a hidrógeno de las perovskitas preparadas

Perovskita	Parámetros de red (Å)		Tamaño de partícula (nm)	Superficie específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Rendimiento H <sub>2</sub> (%)
	a = b	c			
LaCoO <sub>3</sub>	5.46	13.07	54	1.1	47.6
LaCo <sub>0.8</sub> Ru <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	5.51	12.66	20	2.9	53.2
LaCo <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	5.46	13.06	34	6.0	47.0
La <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	5.41	12.45	48	3.7	37.8
La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	5.48	13.05	42	2.0	30.5

La actividad en las primeras horas en reacción indica que los catalizadores derivados de LaCoO<sub>3</sub>, LaCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> y La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> muestran un período de inducción previo al estado estacionario, que no se observa para el precursor LaCo<sub>0.8</sub>Ru<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>, hecho que estaría relacionado con la mayor reducibilidad de esta muestra. Después de este período de inducción, se observa una elevada capacidad del catalizador con Ru para extraer hidrógeno de las moléculas de diesel, además de una menor deposición de coque. Por el contrario, las muestras sustituidas por Ca o Gd no mejoran la actividad del catalizador de LaCoO<sub>3</sub>. Sin considerar la actividad intrínseca del Ru, las modificaciones estructurales en la celda unidad de la perovskita y el tamaño menor de los cristales de perovskita pueden jugar un papel importante en la mayor actividad catalítica del catalizador derivado de LaCo<sub>0.8</sub>Ru<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> aumentando la exposición superficial de las fases activas y la interacción de éstas con el soporte. Siguiendo esta línea argumental, la menor actividad encontrada para las muestras sustituidas con Ca y Gd puede estar relacionada con el menor contenido en La que da lugar a menores interacciones Co-La que juegan un importante papel en esta reacción de reformado.

## Conclusiones

La sustitución parcial de Co por Ru o Fe y de La por Gd o Ca en el sistema LaCoO<sub>3</sub> produce modificaciones en su estructura y textura. Los resultados de actividad indican que sólo el precursor LaCo<sub>0.8</sub>Ru<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>, con menor tamaño de partícula, genera catalizadores con comportamiento mejorado para la producción de hidrógeno por reformado oxidativo de diesel.

## Referencias

- [1] R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, J.A. Villoria, I.D. González, F. Rosa, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B Environ.*, 73 (2007) 247-258.
- [2] J. R. Mawdsley, T.R. Krause, *Appl. Catal. A: Gen.*, 334 (2008) 311-320.
- [3] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.*, 101 (2001), 1981-2017.

## HIDRODECLORACIÓN DE CLOROMETANOS EN FASE GAS CON CATALIZADORES DE PALADIO/CARBÓN ACTIVO

*M. Martín-Martínez, M.A. Álvarez-Montero, L.M. Gómez-Sainero, F. Heras, J.J. Rodríguez*  
*Área de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid,*  
*Cantoblanco, 28049 Madrid*  
*@: maria.martin.martinez@uam.es*

### Introducción

La hidrodechloración catalítica (HDC) es uno de los métodos más prometedores para el tratamiento de corrientes residuales contaminadas con compuestos organoclorados [1], pues opera en condiciones relativamente suaves, los productos de reacción son menos contaminantes que los obtenidos aplicando otras tecnologías y permite tratar corrientes con un amplio intervalo de concentraciones, pudiendo modificar la selectividad a los productos de reacción con el empleo de un catalizador adecuado.

En un trabajo anterior [2] se presentaron interesantes resultados de actividad y selectividad a productos no clorados en la HDC de diclorometano en fase gas con catalizadores de Pd/CA.

En el presente trabajo se ha extendido el estudio a la HDC de otros clorometanos mediante un catalizador con 1% Pd (p/p) soportado en carbón activo. Se compara la actividad y selectividad del catalizador en la HDC de cloroformo (CLF), diclorometano (DCM) y monoclorometano (MCM) en diferentes condiciones de operación y se propone un esquema de reacción.

### Parte experimental

Se preparó un catalizador de Pd soportado en carbón activo (1% Pd) por impregnación a humedad incipiente, con disoluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ . Después de secarlo se procedió a su activación por reducción en corriente de  $\text{H}_2$ , calentándolo a una velocidad de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar una temperatura de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , que se mantuvo durante 2 h.

La evaluación de la actividad del catalizador en la HDC de los distintos clorometanos se llevó a cabo en un sistema de reacción de flujo continuo, consistente en un microrreactor de cuarzo de lecho fijo, conectado en serie a un cromatógrafo de gases con detector FID, para el análisis de los productos de reacción. Las condiciones de operación utilizadas fueron: concentración inicial de compuesto clorado: 1000 ppm; presión: 1 atm; relación molar  $\text{H}_2/\text{clorometano}$ : 100; tiempo espacial ( $\tau$ ):  $0.08\text{-}1.73\text{ kg}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$  y temperatura:  $150\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ .

El catalizador se analizó antes y después de usado en la reacción, mediante adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, quimisorción de CO, difracción de Rayos-X y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

## Resultados y Discusión

La conversión aumenta de forma muy importante con el contenido en cloro del compuesto tratado, de modo que la actividad sigue la tendencia  $\text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CH}_3\text{Cl}$ , coincidiendo con los resultados recogidos en la bibliografía [3]. Las conversiones obtenidas a un tiempo espacial de  $0.08 \text{ kg} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$  y una temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  para CLF, DCM y MCM fueron 90 %, 12.4 % y 2.8 %, respectivamente.

En todos los casos se obtiene una selectividad a productos no clorados superior al 90 %. En la HDC de MCM y DCM el producto de reacción principal es el metano, cuya selectividad disminuye al aumentar el contenido de cloro del compuesto de partida. De hecho, el metano es el único producto de reacción en la HDC de MCM, mientras que la gama más amplia de hidrocarburos no clorados se obtiene para el caso del CLF.

Los resultados de las Figuras 1 y 2, en las que se presenta la distribución de productos con el tiempo espacial en la HDC de CLF a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , indican que todos ellos son productos de reacción primarios, formados a partir de radicales clorados derivados del CLF.

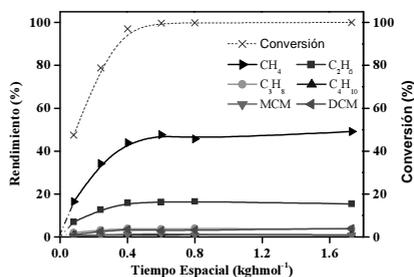


Figura 1.- Conversión y Rendimiento a los productos de reacción en la HDC de CLF a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

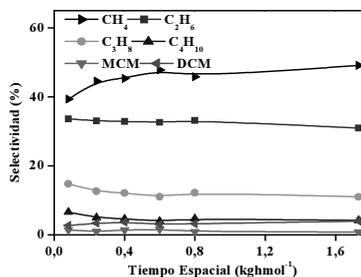


Figura 2.- Selectividad a los productos de reacción en la HDC de CLF a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

De acuerdo con los resultados de trabajos previos [2, 4] la reacción de HDC tiene lugar a través de la adsorción disociativa del clorometano y el  $\text{H}_2$  en la superficie del catalizador. De esta forma, los resultados obtenidos sugieren que metano, MCM y DCM se formarían por hidrogenación de los radicales clorados adsorbidos, mientras que los productos de condensación se formarían a partir de la reacción e hidrogenación de dos o más de estos radicales adsorbidos en centros próximos. El hecho de que en la HDC de MCM no se obtengan productos de condensación corrobora la hipótesis de la formación de estos compuestos a partir de radicales clorados, ya que la adsorción disociativa del MCM conduciría a la formación del intermedio no clorado  $\cdot\text{CH}_3$ .

### Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTQ2005-07579).

### Referencias

- [1] S. Ordóñez, H. Sastre, V.F. Diez, *Appl. Catal. B: Environmental*, 25, 49-58 (2000).
- [2] Z. M. de Pedro, L. M. Gómez-Sainero, E. González-Serrano, J. J. Rodríguez, *Ind & Eng. Chemistry Research*, 45 (23), 7760-7766 (2006).
- [3] T. Mori, K. Hirose, T. Kikuchi, J. Kubo and Y. Morikawa, *J. JPI*, Vol. 45 (4), 256-259 (2002).
- [4] L.M. Gómez-Sainero, X.L. Seoane, J.L.G. Fierro and A. Arcoya, *J. Catal.* Vol. 209 (2), 279-288 (2000).

## INFLUENCIA DEL AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA SOBRE EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE SAPO-34 EN EL PROCESO MTO

*T. Álvaro<sup>1</sup>, D. Cocina<sup>2</sup>, M. Grande-Casas<sup>1</sup>, B. Onida<sup>2</sup>, C. Márquez-Álvarez<sup>1</sup> y E. Sastre<sup>1</sup>*  
*<sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie, 2, Cantoblanco, 28049 Madrid*  
*<sup>2</sup>Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino, Corso*  
*Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italia.*  
*@: esastre@icp.csic.es*

### Introducción

El proceso MTO permite producir olefinas ligeras partiendo de gas o carbón, por transformación del metanol obtenido a partir de gas de síntesis, constituyendo una ruta interesante para obtener productos de alto valor añadido para la industria petroquímica utilizando fuentes alternativas al petróleo. Entre los catalizadores sólidos ácidos más eficientes para esta reacción se encuentra la zeolita ZSM-5, una zeolita de poro medio que muestra una alta estabilidad, aunque es necesario realizar modificaciones para disminuir su acidez y así eliminar la formación de hidrocarburos aromáticos como subproductos de reacción. Recientemente se han utilizado silicoaluminofosfatos (SAPO) en este proceso, obteniendo excelentes resultados, en concreto con la estructura SAPO-34 [1-4]. Este catalizador zeolítico de poro pequeño limita la producción de hidrocarburos aromáticos y es muy selectivo a la formación de olefinas ligeras (se han obtenido selectividades superiores al 80% en el rango de las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>). En este trabajo se analiza el efecto que tienen diferentes agentes directores de estructura (ADE), utilizados para la síntesis de SAPO-34, en la incorporación del silicio a la red AlPO y, por lo tanto, sobre su acidez y actividad en la reacción MTO.

### Experimental

Los catalizadores con estructura SAPO-34 se obtuvieron por síntesis hidrotermal utilizando diferentes compuestos orgánicos como ADE (Tabla 1), y se calcinaron a 550°C. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, adsorción de nitrógeno y FTIR. La reacción de conversión de metanol a olefinas se realizó en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y 450°C.

### Resultados y discusión

En todas las condiciones de síntesis se obtuvieron cristales de SAPO-34 (tipo estructural CHA) con una relación Si/(Al+P) cercana a la de los geles de síntesis (0,15), un área superficial entre 530 y 650 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro en torno a 0,30 ml/g. Los espectros FTIR de las muestras activadas en vacío a 450°C (Fig 1) presentan diferencias notables en la población de los distintos grupos hidroxilo.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de los catalizadores.

Catalizador	Composición molar <sup>a</sup>	pH	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
S-1	1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,8P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0,6SiO <sub>2</sub> :50H <sub>2</sub> O:1TEA	10,3	200	120
S-2	1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0,6SiO <sub>2</sub> :30H <sub>2</sub> O:1TEAOH	6,8	150	120
S-3	1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0,6SiO <sub>2</sub> :40H <sub>2</sub> O:1TEAOH:0,6MA	6,8	170	48
S-4	1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0,6SiO <sub>2</sub> :20H <sub>2</sub> O:2DPR	7,3	200	120

<sup>a</sup>TEA: trietilamina; TEAOH: hidróxido de tetraetilamonio; MA: metilamina; DPR: dipropilamina

En todos ellos se pueden apreciar dos bandas  $\nu_{OH}$  intensas con máximos a 3630 y 3600  $\text{cm}^{-1}$ , frecuencia característica de los centros Brønsted Si-OH-Al en SAPO-34 [5]. Los desplazamientos de las bandas debidos a la adsorción de CO a  $-196^\circ\text{C}$  revelan la presencia de una tercera componente a 3610  $\text{cm}^{-1}$ , de mayor fuerza ácida ( $\Delta\nu=320 \text{ cm}^{-1}$ ), que corresponde a los grupos OH en los bordes de las islas de silicio. La muestra S-1 posee el contenido más alto de estos centros ácidos, mientras que la muestra S-2 presenta la menor cantidad. Sin embargo, la presencia, de la banda a 3747  $\text{cm}^{-1}$  debido a grupos silanol sugiere que la muestra S-2 presenta grandes islas de silicio. Estos resultados sugieren que esta muestra presenta menor cantidad de centros ácidos pero con una fuerza promedio mayor. Este catalizador presentó la mayor estabilidad en reacción (Tabla 2), manteniendo una alta conversión y selectividad hacia las olefinas ligeras después de una hora de reacción, mientras que las demás muestras presentaron menor actividad y una selectividad prácticamente nula a olefinas ligeras.

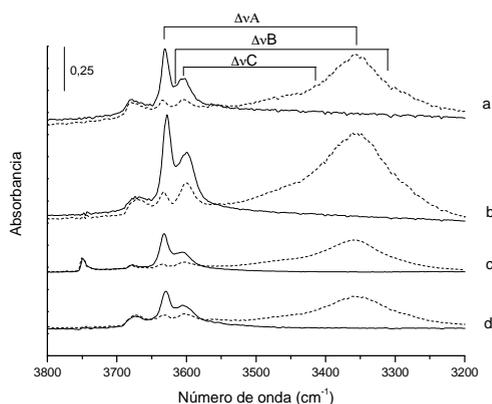


Figura 1. Espectros FTIR normalizados de las muestras calcinadas (a) S-3 (TEAOH y MA), (b) S-1 (TEA), (c) S-2 (TEAOH) y (d) S-4 (DPR), desgasificadas a  $450^\circ\text{C}$  (líneas sólidas) y en contacto con 0,25 mbar de CO (líneas de puntos). Los espectros se registraron a  $-196^\circ\text{C}$ .

Tabla 2. Resultados de la reacción MTO.

Muestra	Conversión metanol (%)		Selectividad (5 minutos)		Selectividad (60 minutos)	
	5 minutos	60 minutos	$\text{C}_2\text{-C}_4$ olefinas	dimetil éter	$\text{C}_2\text{-C}_4$ olefinas	dimetil éter
S-1	89,5	45,0	76,7	18,4	0,4	98,8
S-2	99,2	80,8	86,3	0,1	47,1	49,7
S-3	95,2	68,1	86,4	8,1	2,0	97,6
S-4	98,5	28,1	89,6	1,4	0,9	98,2

Condiciones de reacción:  $\text{WHSV}=14,22 \text{ h}^{-1}$ ,  $T=450^\circ\text{C}$ , 0,5 g de catalizador

## Conclusiones

Se han observado grandes diferencias en la población de centros ácidos en las muestras SAPO-34 sintetizadas utilizando diferentes agentes directores de estructura. El catalizador sintetizado con TEOH es el que posee menor contenido de centros ácidos pero con una fuerza ácida mayor, presentando una mayor estabilidad y selectividad hacia olefinas en la reacción MTO.

## Agradecimientos

T. Álvaro agradece al CSIC la concesión de una beca JAE predoctoral. Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyectos HI2006-0096 y CTQ2006-06282).

## Referencias

- [1] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 191
- [2] S. Wilson, P. Barger, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 117
- [3] M. Popova, C. Minchev, V. Kanazirev, *Appl. Catal. A* 169 (1998) 227
- [4] J. Liang, H.-Y. Li, S.-Q. Zhao, W.-G. Guo, R.-H. Wang, M.-L. Uing, *Appl. Catal.* 64 (1990) 31
- [5] L. Smith, A.K. Cheetham, L. Marchese, J.M. Thomas, P.A. Wright, J. Chen, E. Gianotti, *Catal. Lett.* 41 (1996) 13

## ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH CON CATALIZADORES DE RUTENIO

*J. M. González-Carballo, R. Ladera, F. J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, S. Rojas\* y J. L. G. Fierro  
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/Marie Curie 2, 28049 Madrid (España)  
@: srojas@icp.csic.es*

### Introducción

La síntesis Fischer-Tropsch (FTS) es un proceso idóneo para la producción de combustibles líquidos, libres de compuestos de azufre, nitrogenados y aromáticos, a partir de gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Los catalizadores basados en Fe, Co y Ru son los más activos en la producción de hidrocarburos [1]. Vannice y col. observaron que catalizadores de Ru producen una mezcla de hidrocarburos de elevado peso molecular, incluso a presión atmosférica [2].

Estudios anteriores han mostrado un efecto drástico del soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ ) en la reacción de hidrogenación de CO [3]. El presente trabajo constituye un estudio exhaustivo sobre el uso de catalizadores de rutenio en la reacción Fischer Tropsch. Concretamente, el objetivo del mismo es determinar la influencia del soporte en la producción de hidrocarburos, la selectividad a los diferentes productos y la estabilidad del catalizador.

### Experimental

Se ha preparado una serie de catalizadores de rutenio soportado (1.5 % en peso) sobre diferentes soportes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (anatasa),  $\text{TiO}_2$  (80 % anatasa, 20 % rutilo) y carbón activado mediante impregnación húmeda. Los precursores catalíticos se han caracterizado mediante difracción de rayos X (XRD), adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , reducción a temperatura programada (TPR), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se ha medido la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de CO en un reactor de lecho fijo bajo diferentes condiciones de reacción.

### Resultados y discusión

Las reflexiones observadas a 28, 35 y 54 ° en los difractogramas de rayos X de las muestras tratadas en aire a 723 K se asignan a la fase cristalina de  $\text{RuO}_2$ . Los difractogramas de las muestras tratadas en  $\text{H}_2$  a 450 K exhiben la presencia de  $\text{Ru}^0$  en todas las muestras excepto en Ru/T-0.8 y Ru/C. En dichas muestras, la posición de las líneas de difracción del soporte coinciden con las de la fase  $\text{Ru}^0$ , impidiendo por tanto su determinación. El tamaño de dominio cristalino calculado a partir de los difractogramas de las muestras reducidas se encuentra entorno a 6-9 nm.

En el análisis termogravimétrico en atmósfera de  $\text{H}_2$  se observan dos pérdidas importantes de peso. La primera corresponde a la eliminación de  $\text{H}_2\text{O}$  entre 298-373 K, mientras que la segunda a 423-623 K se atribuye a la eliminación de cloruros y oxígeno [4].

En los experimentos de reducción a temperatura programada, las muestras presentan un único consumo de H<sub>2</sub> a 400-500 K. La muestra Ru/T-0.8 presenta un patrón de reducción diferente, requiriendo una mayor temperatura de reducción. Este dato indicaría el desarrollo de cierta interacción entre el Ru y el soporte en este catalizador.

La superficie de las muestras tratadas en H<sub>2</sub> evidencian la presencia tanto de Ru<sup>0</sup> y óxidos de Ru (RuO<sub>x</sub>), tal como se deduce de los espectros XPS. La mayor relación superficial Ru<sup>0</sup>/RuO<sub>x</sub> se encuentra para la muestra Ru/T-0.8.

Se midió la actividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de CO a 523 K, 4.04 MPa, a una velocidad espacial (GHSV) igual a 1250 h<sup>-1</sup>, utilizando una mezcla de gas de síntesis de relación H<sub>2</sub>/CO igual a 2:1. Los datos de la tabla 1 fueron tomados a las 15 h de reacción y en ella se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 1. Actividad catalítica de los catalizadores de rutenio en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Catalizador	Soporte	Conv. CO (%)	Veloc. conv. CO (mol h <sup>-1</sup> ·at-g Ru <sup>-1</sup> )	Selectividad (%)			o/p <sup>1</sup>
				C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>6+</sub>	
Ru/Si	SiO <sub>2</sub>	1.6	21	19	51	30	0.9
Ru/ $\alpha$ -Al	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	6	20	51	29	1.2
Ru/ $\gamma$ -Al	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	30	20	49	31	0.9
Ru/T-0.8	TiO <sub>2</sub> (80% anatasa)	11.4	146	15	38	47	1.4
Ru/T-1	TiO <sub>2</sub> (100% anatasa)	<1	-	-	-	-	-
Ru/C	Carbón activado	2.3	29	31	59	10	0.8

1. Relación olefina/parafina para los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>.

El catalizador Ru/T-0.8 mostró las mejoras propiedades catalíticas en términos de conversión de CO, producción de hidrocarburos C<sub>2+</sub> y olefinicidad. Los catalizadores alcanzaron el estado estacionario tras 4-12 h de reacción. Una vez alcanzado el estado estacionario no se detectó CO<sub>2</sub>.

## Conclusiones

El soporte juega un papel importante en la actividad catalítica de los catalizadores basados en rutenio. El desarrollo de la interacción Ru-Ti es crucial para el rendimiento de los catalizadores. Cuando esta interacción es adecuada, se obtienen catalizadores más activos y estables.

## Agradecimientos

J. M. González-Carballo agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación y a su programa de Formación de Profesorado Universitario (FPU) por el soporte financiero. El presente trabajo ha sido realizado dentro del marco del proyecto HIREUS ENE2007-67533-C02-02/ALT del Ministerio de Educación y Ciencia.

## Referencias

- [1] P. M. Maitlis, J. Mol. Catal. A: Chem. 204 (2003) 54-61
- [2] M. A. Vannice, J. Catal. 37 (1975) 449-461
- [3] D. L. King, J. Catal. 51 (1978) 386-397
- [4] M. J. Pérez-Zurita, M. Dufour, Y. Halluin, A. Griboval, L. Leclercq, G. Leclercq, M. Goldwasser, M. L. Cubeiro, G. Bond, Appl. Catal. A: Gen. 274 (2004) 295-301

## DESARROLLO DE NUEVOS REACTORES CATALÍTICOS ESTRUCTURADOS BASADOS EN MATERIALES NANOCARBONOSOS SOBRE SOPORTES METÁLICOS.

N. Latorre<sup>a</sup>, C. Royo<sup>a</sup>, V. Martínez-Hansen<sup>a</sup>, E. Romeo<sup>a</sup>, E. García-Bordejé<sup>b</sup>, A. Monzón<sup>a,\*</sup>  
<sup>a</sup>Instituto de Nanociencia de Aragón, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza  
<sup>b</sup>Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.), C/ Miguel Luesma Castán 4, 50015 Zaragoza, España \*  
Teléfono: +34976761157, Fax: +34976762142, @: amonzon@unizar.es

### Introducción

Los nuevos reactores catalíticos estructurados basados en monolitos, mallas, filtros o espumas se presentan como una alternativa a los reactores tipo *slurry* y tipo *trickle bed* para su uso en reacciones líquido-gas catalíticas, por ejemplo en procesos de descontaminación. Estos reactores combinan las ventajas de los reactores convencionales, ya que tienen una elevada área de contacto, favorecen la difusión interna y no necesitan de una etapa posterior de separación del catalizador. Para su desarrollo debe crearse, mediante crecimiento "*in situ*" (inmovilización), una capa de material nanocarbonoso, MNC (nanotubos y nanofibras de carbono), que sirve de soporte del catalizador del reactor [1-3].

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de nuevos reactores catalíticos basados en materiales nanocarbonosos crecidos sobre soportes metálicos estructurados.

### Resultados

El material escogido para su uso como soporte catalítico fue una fibra metálica utilizada para filtración y suministrada por la casa Bekaert (Figura 1.a,b). La fabricación de estas fibras consiste en la superposición de dos capas de distinto grosor laminadas en caliente (Figura 1.a). La composición de la aleación que se utiliza en este estudio consta principalmente de Ni (10%), Cr (16%) y Fe (70%).

Los ensayos se han realizado en una termobalanza, que permite registrar en continuo datos de peso y temperatura durante el tiempo de ensayo. Con objeto de preparar la superficie del material y maximizar el rendimiento a material nanocarbonoso, se realizan *in-situ* varias etapas previas a la reacción de descomposición de etano. En la Figura 1 se muestran las imágenes de microscopía realizadas a la muestra tras cada una de las diferentes etapas de los ensayos en diferentes condiciones de operación. La Figura 1, a y b muestran la fibra sin tratar. Tras esto, el material se somete a una oxidación con aire, que limpia de impurezas la superficie, la vuelve rugosa y escamada y se produce la oxidación de los metales, apreciándose claramente la capa de óxido formado alrededor de cada fibra (Figura 1.c), lo cual implica un aumento de peso durante esta etapa. Durante el proceso de reducción con H<sub>2</sub>, se elimina la mayor parte del material oxidado, volviendo a tener los metales en su forma activa pero en una superficie de mucha mayor rugosidad, lo cual incrementa la superficie específica de la fibra (Figura 1.d). Tras la descomposición de etano, el material queda recubierto por una capa de material nanocarbonoso, formado mayoritariamente por nanotubos y nanofibras de carbono (Figura 1.e,f). Este material debe estar anclado al soporte metálico con fuerza suficiente para resistir, por ejemplo, su inmersión en fase líquida con posibilidad de agitación mecánica. Las muestras han sido

sometidas a un tratamiento con ultrasonidos [4] con objeto de medir esta adherencia del material nanocarbonoso sobre el soporte metálico, pudiéndose concluir que la adherencia del material depositado es alta, perdiéndose en torno a un 10% del MNC al utilizar agua como medio de inmersión de los materiales, y en torno a un 30% en el caso de emplear etanol.

Así pues, el procediendo de crecimiento de los MNC sobre fibras metálicas de filtración es adecuado para la creación de reactores catalíticos estructurados. Además, el tipo y morfología de los MNC formados puede ser modelado mediante el estudio de la cinética de crecimiento y de la influencia de las condiciones de operación.

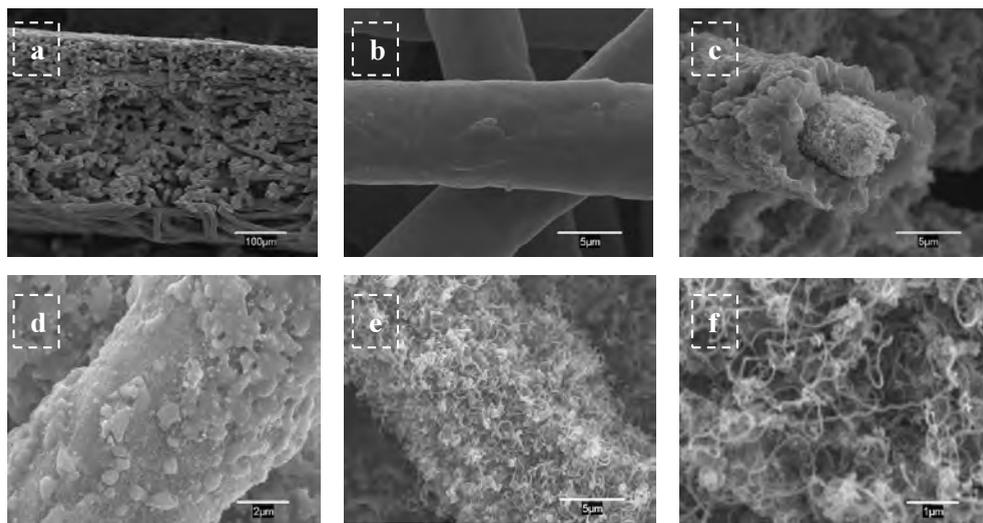


Figura 1.- Imágenes TEM del soporte metálico: a,b) sin tratar, c) tras oxidación a 900° C, d) tras oxidación y reducción (700° C), f) tras oxidación, reducción y reacción (700° C).

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda financiera del MICINN (España)-FEDER, Proyecto CTQ 2007-62545/PPQ.

#### Referencias

- [1] G. Kolb, V. Hessel, *Chem. Eng. J.*, 98, 1 (2004).
- [2] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A-General*, 253, 337 (2003).
- [3] M.A. Ulla, A. Valera, T. Ubieto, N. Latorre, E. Romeo, V.G. Mílt, A. Monzón, *Catal. Today*, 133–135, 7 (2008).
- [4] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catal. Today* 69, 307 (2001).

## PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE COMPUESTOS OXIGENADOS MEDIANTE REFORMADO EN FASE ACUOSA

A. Valiente\*, J.A. Medrano\*, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, \*Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, María de Luna 3, 50018 Zaragoza

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

### Introducción

La biomasa se propone como alternativa renovable para la producción de hidrógeno ya que reduce los problemas medioambientales originados por los combustibles fósiles, presentando ventajas económicas y sociales al utilizar recursos locales, además de proporcionar otra alternativa a la gestión de residuos.

El reformado en fase acuosa presenta algunas ventajas en comparación con el reformado en fase vapor [1]:

- Una gran disminución en el consumo energético, debido a que los compuestos oxigenados y el agua que se emplean en la alimentación no son vaporizados, porque se trabaja en fase líquida.
- Las condiciones de temperatura (alrededor de 500 K) y presión (normalmente entre 15 y 50 bar) a las que se trabaja permite obtener hidrógeno con mínimas cantidades de CO.
- Las reacciones secundarias de descomposición de los compuestos oxigenados disminuyen porque el proceso se lleva a cabo a bajas temperaturas.

En este trabajo se analiza el efecto del catalizador y del compuesto oxigenado, etilenglicol y glicerina, sobre la conversión y la selectividad.

### Experimental

Se han seleccionado dos catalizadores uno de Pt y otro de Ni. El catalizador de Pt, con un contenido teórico de Pt del 3% en peso, se prepara por impregnación a humedad incipiente utilizando una disolución acuosa de la sal de Pt ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ) sobre un soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Después de la etapa de secado, se calcina en atmósfera de aire hasta la temperatura final de 260 °C. El catalizador de Ni, con un contenido teórico Ni/ (Ni+Al) del 28% atómico, se prepara por coprecipitación a partir de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  utilizando amoníaco en disolución acuosa como agente precipitante y se calcina en atmósfera de aire hasta la temperatura final de 750 °C [2]. Previamente a la reacción de reformado en fase acuosa, ambos catalizadores se reducen in situ en una corriente de  $\text{H}_2$ .

En la Figura 1 se muestra un esquema de la instalación experimental. Se trata de una instalación de microescala con reactor de lecho fijo. Los experimentos se han realizado a 500 K y 33 bar utilizando como alimentación una disolución acuosa del compuesto oxigenado, etilenglicol o glicerina, con una concentración del 5% en peso. El caudal de alimentación ha sido 1 mL/min y la relación peso de catalizador/caudal de compuesto oxigenado de 20 g catalizador /min /g compuesto oxigenado.

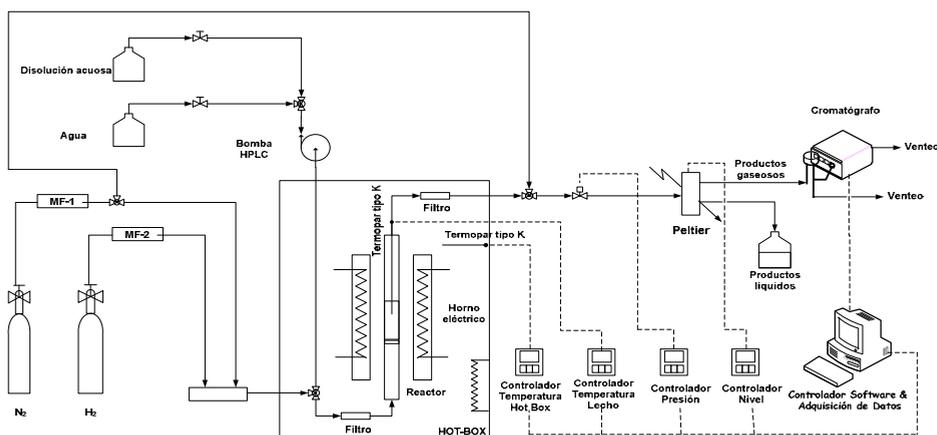


Figura1.- Esquema del sistema experimental

## Resultados y conclusiones

Los resultados obtenidos muestran una alta selectividad a hidrógeno y baja selectividad a alcanos cuando el catalizador utilizado es el de Pt. Así, con el catalizador de Pt y reformando etilenglicol se obtienen selectividades a H<sub>2</sub> y alcanos del 96,6% y 1,4% respectivamente; reformando glicerina los valores de selectividad a H<sub>2</sub> y alcanos son 79,3% y 8,7% respectivamente. Si el catalizador utilizado es el de Ni la selectividad a hidrógeno es más baja y la selectividad a alcanos aumenta considerablemente en comparación con el catalizador de Pt. Con el catalizador basado en Ni, cuando se reforma etilenglicol los valores de selectividad a H<sub>2</sub> y alcanos son 68,3% y 15,4% respectivamente, mientras que en el reformado de glicerina se obtienen selectividades de 56,2% y 17,7% para H<sub>2</sub> y alcanos respectivamente.

La conversión de carbono a gases se ve afectada tanto por el catalizador empleado, como por el tipo de compuesto oxigenado. Así, los valores de conversión de carbono a gases cuando se reforma etilenglicol son 32,1% y 23% para los catalizadores de Pt y Ni respectivamente, mientras que en el reformado de glicerina se obtienen valores de conversión de carbono a gases de 27,6% y 11,3% para los catalizadores de Pt y Ni respectivamente.

Estos resultados muestran que el catalizador de Pt es más efectivo para este proceso. Sin embargo, el desarrollo de catalizadores basados en níquel permitiría un proceso más competitivo al disminuir el coste del catalizador.

### Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) (Proyecto CTQ2007-62841) y al Ministerio de Ciencia e Innovación por la beca concedida a Ana Valiente (ref. num.: BES-2008-006775).

### Referencias

- [1] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature* 418, 964 (2002).
- [2] F. Bimbela, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79, 112 (2007).

## REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE BIOETANOL SOBRE CATALIZADORES DE Ni Y Co. INFLUENCIA DEL SOPORTE Y DEL MÉTODO DE INCORPORACIÓN DEL Ni Y Co.

*S. Sayas, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica\**  
*Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Valencia, Spain*  
*\*achica@itq.upv.es, Phone: +34 963877000-78508, Fax: +34 963877809*

### Introducción.

El inminente agotamiento de las fuentes de energía fósiles (petróleo y gas natural) junto a las preocupaciones medioambientales que se derivan de su uso, hacen necesaria la búsqueda de nuevas alternativas energéticas más seguras y medioambientalmente sostenibles. El empleo del hidrógeno como combustible podría ser una de estas alternativas [1,2] debido a su bajo impacto ambiental (no produce contaminantes, solo agua) y su elevado contenido energético (39.4 kWh/kg). Una de las rutas con mayor potencial para la producción de hidrógeno renovable es el reformado de alcoholes, obtenidos a partir de la fermentación de compuestos derivados de la biomasa (fuente de energía renovable). Sin embargo, el aprovechamiento eficaz de esta ruta, requiere el desarrollo de catalizadores de reformado eficientes, especialmente, para el reformado de bioetanol. Muchos de estos catalizadores, incorporan Ni y Co como fases activas [3,4] y tanto las características físico-químicas del soporte, como el método de incorporación del Ni y Co parecen ser cruciales a la hora de obtener materiales activos, selectivos y estables. En el trabajo que aquí se presenta, se muestra la influencia que dos soportes y dos métodos de incorporación de Ni y Co tienen en la preparación de catalizadores activos de reformado. Dicho estudio, ha permitido llevar a cabo el diseño, síntesis y optimización de materiales catalíticos promovidos con Ni y Co con alta actividad y selectividad en el reformado con vapor de bioetanol.

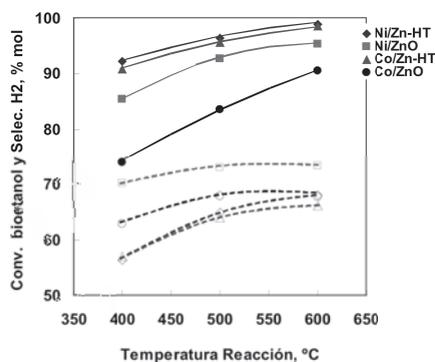
### Experimental.

El estudio de la influencia del soporte se llevó a cabo utilizando hidrotalcita de Zn (Zn-HT) y ZnO como soportes. En este caso el Ni y Co se incorporaron al 20% (en peso) mediante impregnación húmeda a volumen de poro. En el estudio de influencia del método de incorporación del Ni y Co, se utilizó Zn-HT como soporte donde el Ni y Co se incorporaron por impregnación húmeda a volumen de poro o durante la síntesis de la hidrotalcita. La reacción de reformado se llevó a cabo en un reactor continuo de lecho fijo a presión atmosférica, relación H<sub>2</sub>O/etanol de 13 y un rango de temperaturas que varió entre 400°C y 600°C. La cristalinidad de las muestras se probó por difracción de rayos X. Su morfología y tamaño de cristal se determinó por microscopía electrónica de transmisión (TEM), y el área BET se determinó por adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. La reducibilidad del Ni y Co se estudió por TPR.

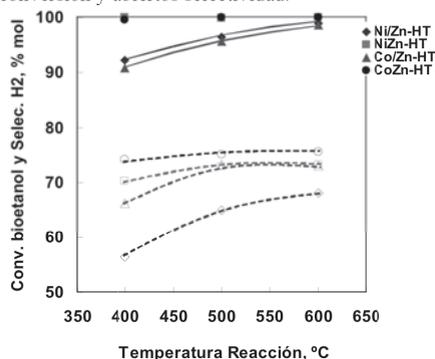
### Resultados y discusión.

En la Figura 1 se puede ver que los catalizadores de Zn-HT impregnados con Ni y Co son más activos y selectivos que sus correspondientes basados en ZnO. El área BET de los catalizadores basados en Zn-HT es cuatro veces mayor que la de los basados en ZnO. Este hecho podría explicar las diferencias de actividad encontradas. La existencia de una mayor superficie donde soportar el Ni y Co podría favorecer la dispersión de estos metales. Generalmente, una mayor dispersión implica un menor tamaño de partícula y probablemente una mayor interacción de dichas partículas metálicas con el soporte. Los datos de TPR apoyan esta hipótesis mostrando

temperaturas de reducción del Ni y Co sensiblemente mayores para el caso de los catalizadores basados en Zn-HT. Del mismo modo los resultados de rayos X y TEM muestran tamaños menores de las partículas del Ni y Co soportadas en Zn-HT. Estos resultados ponen de manifiesto la influencia positiva del soporte Zn-HT, cuyas propiedades físico-químicas parecen favorecer la dispersión y estabilización de las partículas de Ni y Co, lo que se traduce en una mejora de la actividad y selectividad en el reformado de bioetanol.



**Figura 1:** Influencia del tipo de soporte en la conversión de bioetanol y selectividad a  $H_2$ . Símbolos cerrados conversión y abiertos selectividad.



**Figura 1:** Influencia del método de incorporación del Ni y Co en la conversión de bioetanol y selectividad a  $H_2$ . Símbolos cerrados conversión y abiertos selectividad.

presenta, ha permitido preparar un soporte (hidrotalcita de Zn) y seleccionar una ruta de incorporación de Ni y Co (durante la síntesis del soporte) que lleva a la obtención materiales con propiedades catalíticas mejoradas (alta actividad y selectividad) y que pueden ser aplicados al reformado con vapor de bioetanol con buenos resultados.

#### Agradecimientos.

J.F. Da Costa-Serra y Dr. A. Chica quieren agradecer a la UPV, CSIC y Generalitat Valenciana, la financiación recibida para la ejecución del trabajo de investigación que aquí se presenta.

#### Referencias.

- [1] P.G. Gray, M.I. Petch, *Platinum Metals Rev.* 44, 108 (2000).
- [2] N. Edwards, S.R. Ellis, J.C. Frost, S.E. Golunski, A.N.J. van Keulen, N.G. Lindewald, *J. Power Sources* 71, 123 (1998).
- [3] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, *Energy Fuels* 19, 2098 (2005).
- [4] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 3238 (2007).

La influencia del método de incorporación del Ni y Co también ha sido investigada utilizando como soporte Zn-HT. En la Figura 2 se muestran los resultados para las muestras donde el Ni y Co han sido introducidos por impregnación húmeda a volumen de poro (Ni/Zn-HT, Co/Zn-HT) o durante la síntesis del soporte (NiZn-HT, CoZn-HT). Se puede ver que los catalizadores de síntesis presentan mayores actividades y selectividades. La caracterización de estos materiales muestran de nuevo temperaturas de reducción mayores y menores tamaños de las partículas de Ni y Co en las muestras de síntesis. Estos resultados indican, por tanto, que la incorporación de Ni y Co durante la síntesis permite obtener materiales con propiedades catalíticas mejoradas que pueden ser aplicados al reformado con vapor de bioetanol con buenos resultados.

#### Conclusiones.

Se ha probado que las características físico-químicas del soporte y el método de incorporación del Ni y Co juegan un papel importante en la actividad y selectividad del catalizador de reformado. Ambos parecen influir significativamente en la dispersión, tamaño de partícula y estabilidad de las partículas de Ni y Co, responsables de actividad catalítica. El trabajo que aquí se

## COMPARACIÓN DE SORBENTES DE CO<sub>2</sub> BASADOS EN CaO PARA PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub> POR REFORMADO CON VAPOR DE OXIGENADOS CON CAPTURA IN SITU DE CO<sub>2</sub>

*A. Remiro, J. Vicente, A. Atutxa, A.G. Gayubo, J. Bilbao, Departamento de Ingeniería Química  
Universidad del País Vasco (EHU), 48080, Bilbao  
e-mail: aingeru.remiro@ehu.es*

### Introducción

El reformado catalítico con vapor de agua de alimentaciones oxigenadas alternativas al petróleo (como bioetanol o bio-oil, obtenidos por fermentación o pirólisis, respectivamente, o el DME, cuya obtención a partir de gas de síntesis presenta ventajas respecto al MeOH), es una prometedora alternativa para la producción de hidrógeno que puede contribuir al desarrollo del concepto de biorefinería [1]. La utilización en el reactor de un sólido junto con el catalizador de reformado para la captura *in situ*, mediante reacción de carbonatación, del CO<sub>2</sub> producido durante el reformado, tiene importantes ventajas como; i) desplazar el equilibrio de reacción de reformado incrementando la conversión de la alimentación y el rendimiento y selectividad de hidrógeno [2], ii) el carácter exotérmico de la reacción de carbonatación puede compensar parcialmente los requerimientos energéticos de la reacción endotérmica de reformado [3]; iii) además, contribuye a eliminar la contaminación ambiental asociada a un gas que contribuye en gran medida al efecto invernadero, dado que el CO<sub>2</sub> se libera prácticamente puro al regenerar el adsorbente mediante decarbonatación.

De entre los posibles sorbentes de CO<sub>2</sub>, el CaO muestra la más elevada capacidad de captura, especialmente en las condiciones de elevada temperatura necesarias para el reformado de bio-etanol y bio-oil, pero sufre una importante pérdida de capacidad de captura en su utilización en ciclos sucesivos de carbonatación-decarbonatación [4], siendo necesario desarrollar sorbentes más resistentes a la operación cíclica. En este trabajo se ha comparado las características de captura de CO<sub>2</sub> de dos sorbentes basados en CaO, como son calcita (CaCO<sub>3</sub>) y dolomita (CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>).

### Experimental

Los sorbentes se han preparado mediante calcinación en mufla a diferentes temperaturas y tiempos partiendo de las dos materias primas en forma carbonatada: Calcita (>98% CaCO<sub>3</sub>) y dolomita (CaCO<sub>3</sub>(59%)·MgCO<sub>3</sub>(36%)). Tras la calcinación los sólidos se almacenan en botes herméticamente cerrados evitando la pérdida de capacidad de captura por reacción con el H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub> ambiental, antes de su caracterización o de su utilización en el reactor.

Los sorbentes calcinados se han tamizado entre 90 y 150 µm para su utilización en un reactor de lecho fluidizado, conjuntamente con los catalizadores de reformado de las alimentaciones oxigenadas estudiadas: DME y etanol.

La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas se ha analizado en termobalanza, alimentando un flujo de CO<sub>2</sub> /He (18% en CO<sub>2</sub>) durante 40 min. La regenerabilidad de los adsorbentes se ha analizado también mediante análisis termogravimétrico en sucesivos ciclos de calcinación (800 °C) -carbonatación (600°C).

## Resultados y discusión

La capacidad de captación de ambos sorbentes (Tabla 1) se incrementa notablemente en el intervalo entre 400-500 °C (consecuencia del aumento de la velocidad de carbonatación con la temperatura), y posteriormente permanece casi constante para la dolomita hasta que se produce la decarbonatación, la cual tiene lugar a temperatura inferior que para la calcita. La capacidad de captura de la dolomita es menor que la calcita dado que sólo el CaO se carbonata a estas temperaturas, ya que el equilibrio termodinámico conduce a la descomposición del  $\text{MgCO}_3$  a temperatura superior a 300 °C. En cambio, a cualquier temperatura la conversión fraccional de CaO es mayor para la dolomita, debido al mayor volumen de poros producido durante la calcinación inicial del  $\text{MgCO}_3$ , que favorece el acceso de  $\text{CO}_2$  al interior de la partícula [5]. Los valores de la Tabla 1 indican que el efecto positivo de la captura in situ de  $\text{CO}_2$  en el reformado será efectivo principalmente para catalizadores cuya temperatura de reformado óptima esté comprendida entre 400-700 °C.

Tabla 1. Capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  (C,  $\text{gCO}_2/\text{g}_{\text{sorbente}}$ ) y conversión fraccional de CaO (X) a diferentes temperaturas para la calcita y dolomita calcinadas a 800 °C durante 3 h.

	300 °C		400 °C		500 °C		600 °C		700 °C	
	C	X	C	X	C	X	C	X	C	X
Calcita	0.098	0.125	0.199	0.253	0.430	0.547	0.507	0.645	0.522	0.664
Dolomita	0.063	0.129	0.173	0.352	0.412	0.840	0.428	0.871	0.427	0.870

Por otro lado, para condiciones moderadas de calcinación (Figura 1, puntos huecos) hay una importante pérdida de capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  de la calcita en los sucesivos ciclos, mientras que la dolomita, si bien tiene inicialmente menor capacidad de captación, es más estable y, por tanto, más adecuada para la operación cíclica. Sin embargo, la utilización de condiciones severas de calcinación (Figura 1, puntos rellenos), si bien origina una menor capacidad inicial de captación los hace mucho más estables para su utilización en sucesivos ciclos de operación. De hecho, la dolomita severamente calcinada no muestra casi pérdida de capacidad de captura en los sucesivos ciclos.

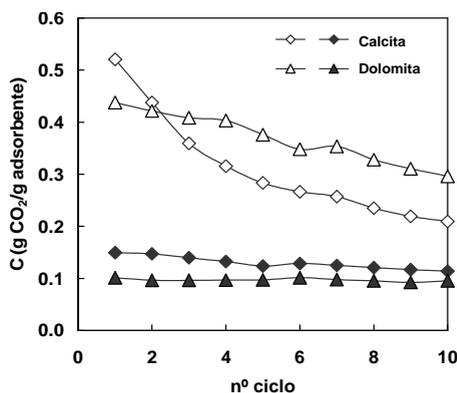


Figura 1. Evolución de la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  en sucesivos ciclos. (Puntos huecos: calcinación a 800°C, 3h. Puntos rellenos: calcinación a 960 °C, 20 h).

## Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTQ2006-12006).

## Referencias

- [1] Huber, G.W., Corma, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7184-7201 (2007).
- [2] Mondal K., Piotrowski K., Dasgupta D., Hippo E., Wiltowski T., *Ind Eng. Chem. Res.* **44**, 5508 (2005).
- [3] Satrio J.A., Shanks B.H., Wheelock T.D., *Energy & Fuels* **21**, 322-326 (2007).
- [4] Salvador C., Lu, D., Anthony, E.J., Abanades, J.C., *Chem Eng. J.*, **96**, 187-195 (2003).
- [5] Silaban A., Marcida M., Harrison D.P., *Chem. Eng. Comm.* **146**, 149-162 (1996).

## REACCIÓN DE HENRY CATALIZADA CON SEPIOLITA EN MEDIO ACUOSO

*M. Mora, M<sup>a</sup> D. Esquivel, M<sup>a</sup> A. Carmona, M<sup>a</sup> I. López, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, J. R. Ruiz, Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra. Nacional IV-A, km. 396, 14014 Córdoba, España*  
@: *manumoguer@hotmail.com*

### Introducción:

La sepiolita,  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ , es un mineral natural perteneciente a la familia de los silicatos. Presenta una estructura laminar en la cual se alternan capas tetraédricas de sílice con otras octaédricas de magnesio. Asimismo, pueden presentar la sustitución de un cierto número de  $Mg^{2+}$  por  $Al^{3+}$  (en un intervalo 0-10 % Al). La presencia de estas capas tetraédricas de sílice crea amplios canales en su estructura, lo que redundo en su alta capacidad adsorbente, siendo ésta una de sus primeras aplicaciones. [1]

En los últimos años, la sepiolita se ha utilizado extensamente como soporte de catalizadores para su utilización en reacciones como las de hidrogenación del estireno [2], de condensación alqueno-aldehído [3] o, genéricamente, en reacciones orgánicas de reducción[4]. En este trabajo, hemos utilizado la sepiolita como catalizador en la reacción de Henry.

La reacción de Henry consiste en la condensación de un nitroderivado con un aldehído mediante la utilización de catalizadores básicos, tanto homogéneos como heterogéneos, por ejemplo MgO, CaO, Ba(OH), KF/alúmina y la hidrotalcita. [5]

### Síntesis y caracterización:

Para llevar a cabo este estudio, se ha utilizado una sepiolita de la firma comercial TOLSA, que ha sido calcinada en atmósfera de aire a 400 °C durante 8 h.

Los sólidos, tanto el comercial como el calcinado a 400 °C, han sido caracterizados empleando una serie de técnicas instrumentales: DRX, FT-IR, BET, RMN, etc. [6]. A modo de ejemplo, en las figuras 1 y 2 se muestran los espectros de DRX y FT-IR de los dos sólidos, respectivamente.

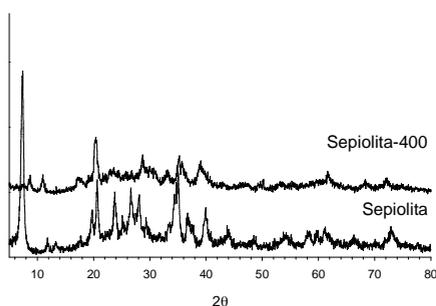


Figura 1: DRX de los sólidos utilizados

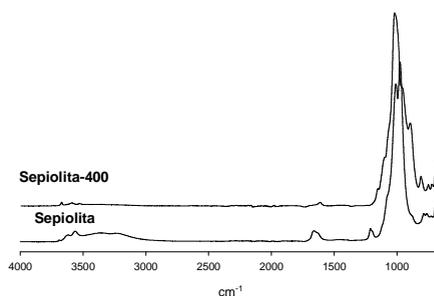


Figura 2: FT-IR de los sólidos utilizados

### Actividad Catalítica:

La reacción ensayada para el estudio de la actividad catalítica de la sepiolita calcinada a 400 °C fue la de condensación de nitrometano con benzaldehído (reacción de Henry), empleando diferentes disolventes. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de conversión a (*E*)-nitroestireno con estos disolventes.

**Tabla 1: Reacción de Henry entre el nitrometano y el benzaldehído utilizando una serie de disolventes de distinta polaridad<sup>a</sup>**

Disolventes	Conversión (%) <sup>b</sup>
Agua	83,5
1-Butanol	75,3
N,N-Dimetilacetamida	45,4
1-metil-2-pirrolidona	12,3
1,4-Dioxano	12
Tolueno	4,5

<sup>a</sup>Condiciones experimentales: 15 mmol nitrometano, 5 mmol benzaldehído, 10 ml disolvente, 0,3 g Sep-400 (20% en peso), T=85-90 °C.

<sup>b</sup>Conversión a 3-nitroestireno obtenida a las 24 h de reacción

Como se observan en la tabla, se obtienen resultados excelentes con algunos disolventes, destacando los obtenidos con el agua, lo que hace viable su optimización en próximos trabajos en condiciones medioambientalmente benignas.

### Agradecimientos:

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el MEC (Proyecto MAT2006-04847), la Junta de Andalucía (Proyecto de Excelencia P06-FQM-01741) y los Fondos Feder.

### Referencias:

- [1] G. Manara and M. Taranasso, *J. Chrom.* 77, 109 (1973).
- [2] S. Damyanova, L. Daza and J. L. G. Fierro, *J. Catal.* 159, 150 (1996).
- [3] I. M. Pastor and M. Yus, *Curr. Org. Chem.*, 11, 925 (2007).
- [4] M. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano L. Villar, *J. Mol. Catal.*, 94, 131 (1994).
- [5] A. Cwik, A. Fuchs, Z. Hell, J. M. Clacens, *Tetrahedron*, 61, 4015 (2005)
- [6] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 8, 251 (1997)

## EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS CON HIDROPEROXIDOS ORGÁNICOS SOBRE ZEOLITA TS-1 CON POROSIDAD JERARQUIZADA

D. P. Serrano<sup>a,b</sup>, R. Sanz<sup>a</sup>, P. Pizarro<sup>a</sup>, I. Moreno<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Tecnología Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos,

<sup>b</sup>IMDEA Energía. c/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, Spain

e-mail: david.serrano@urjc.es

### Introducción

La zeolita TS-1 presenta importantes aplicaciones catalíticas en reacciones de epoxidación de moléculas orgánicas en fase líquida utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Sin embargo, su actividad es muy reducida cuando se emplean hidroperóxidos orgánicos como oxidantes, debido a las restricciones estéricas y difusionales derivadas de su pequeño tamaño de poro (5,5 Å). Recientemente, hemos publicado la síntesis de zeolita TS-1 con porosidad jerarquizada, mediante un método basado en la formación de núcleos zeolíticos a baja temperatura, silanización de éstos y posterior cristalización hidrotérmica. El gel de síntesis empleado se preparó de acuerdo al procedimiento establecido por Taramasso y col. [1]. Dichos materiales demostraron una elevada actividad catalítica en la reacción de epoxidación de 1-octeno, en presencia de un hidroperóxido orgánico, TBHP, como agente oxidante [2]. En la presente comunicación se muestra la caracterización de materiales zeolíticos tipo TS-1 con porosidad jerarquizada obtenidos a partir de diferentes rutas de síntesis y su aplicación catalítica en la epoxidación de ciclohexeno empleando TBHP como agente de oxidación.

### Procedimiento experimental

La síntesis de zeolita TS-1 con porosidad jerarquizada se basa en la incorporación de una etapa de precrystalización y otra posterior de silanización con fenilaminopropiltrimetoxisilano (PHAPTMS), previas al tratamiento de cristalización hidrotérmica de dos métodos de síntesis de zeolita TS-1 ya conocidos: a) a partir de geles líquidos (LG) [1] y b) impregnación a humedad incipiente de xerogeles SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (XG) [3]. Las zeolitas así sintetizadas se identificaron como TS-1 (LG-8 %) y TS-1 (XG-5 %), respectivamente, donde el número entre paréntesis representa el porcentaje molar de PHAPTMS respecto a los moles de SiO<sub>2</sub> iniciales. Asimismo, se sintetizaron dos materiales de referencia, TS-1 (XG-0%) y TS-1 (LG-0 %), sin etapas de precrystalización y silanización. La actividad catalítica de estos materiales fue evaluada en la reacción de epoxidación de ciclohexeno empleando TBHP como agente de oxidación.

### Resultados y discusión

Los análisis DRX de las zeolitas sintetizadas reflejaron un elevado grado de cristalinidad, mostrando las reflexiones típicas de la estructura MFI. Asimismo, mediante espectroscopia DR UV-Vis se comprobó la incorporación efectiva de los átomos de Ti dentro de la matriz zeolítica, sin percibirse formación de especies TiO<sub>2</sub> extrarred. Los valores de contenido en titanio, determinados mediante la técnica ICP-AES (Tabla 1), fueron similares en todos los materiales sintetizados. En la Figura 1, se encuentran representadas la distribución de tamaño de poro y la curva de volumen de adsorción acumulado de los materiales TS-1 (LG-8 %) y TS-1 (XG-5 %)

así como de las zeolitas de referencia, TS-1 (XG-0%) y TS-1 (LG-0%), obtenidas a partir de las isoterma de adsorción-desorción de Ar a 87 K mediante el método *NL-DFT*. En todos los casos puede detectarse la presencia de un máximo en la distribución de tamaño de poro en el intervalo de 5,2-5,5 Å, correspondiente a los microporos zeolíticos característicos de la estructura MFI. No obstante, en las muestras obtenidas mediante silanización de núcleos zeolíticos se observa la existencia de una porosidad adicional en el rango de los supermicro-mesoporos, concretamente entre 20-60 Å. En la Tabla 1 se resumen los valores de propiedades texturales derivadas de los análisis de adsorción-desorción de Ar a 87 K. Los materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada poseen valores de  $S_{\text{BET}}$  notablemente superiores a las zeolitas de referencia, especialmente, el material sintetizado a partir de geles líquidos. Del mismo modo, tanto el volumen como la superficie atribuidos a la porosidad adicional ( $V_{\text{PA}}$  y  $S_{\text{PA}}$ ) son notablemente superiores en el caso de las zeolitas sintetizadas mediante silanización de núcleos zeolíticos, llegando a representar, en el caso de la  $S_{\text{PA}}$ , más del 50 % de área BET.

Por último, en la Tabla 1 se muestran también los resultados de actividad catalítica en la epoxidación de ciclohexeno empleando TBHP como oxidante. Puede comprobarse que la actividad catalítica de las zeolitas sintetizadas mediante silanización de núcleos zeolíticos es muy superior a la obtenida con las zeolitas de referencia, alcanzando conversiones de un 85 % frente al 23 % de estas últimas. Además, cabe destacar que tanto la selectividad hacia epóxido como la eficiencia en el empleo del agente oxidante fueron del 100 % en todos los casos.

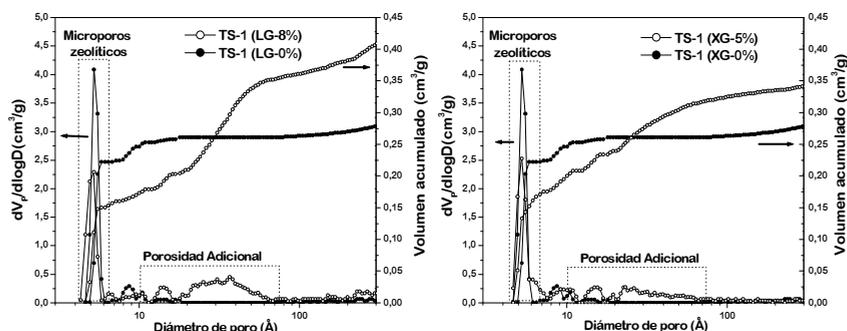


Figura 1. Distribución de tamaño de poro y curva de volumen de poro acumulada determinadas mediante el método *NL-DFT*.

Tabla 1. Contenido en titanio, propiedades texturales y actividad catalítica de los materiales sintetizados.

Muestra	Si/Ti	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{MZ}}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{PA}}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{MZ}}^a$ (m <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{PA}}^a$ (cm <sup>3</sup> /g)	X C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (%)
TS-1 (LG-0%)	81	446	362	84	0,222	0,075	22,0
TS-1 (XG-0%)	66	469	416	53	0,222	0,075	23,8
TS-1 (LG-8%)	72	606	258	348	0,158	0,290	85,3
TS-1 (XG-5%)	78	564	294	270	0,157	0,192	65,2

<sup>a</sup> Estimadas mediante aplicación del método *NL-DFT* / <sup>b</sup> Condiciones de reacción: 100 °C, 3 h, (1-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>/TBHP)<sub>MOLAR</sub> = 1,25, 0,2 g catalizador  
MZ: Microporos zeolíticos, PA: Porosidad adicional

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación del proyecto CTQ2005-09078/PPQ.

### Bibliografía

- [1] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, U.S. Patent N° 4410501
- [2] D.P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, I. Moreno, Chem. Commun., 2009, DOI: 10.1039/B821545F
- [3] D.P. Serrano, M. Uguina, G. Ovejero, R. van Grieken, M. Camacho, Microporous Materials, 4 (1995)

## HIDROTALCITAS DE Mg, Al Y Fe COMO CATALIZADORES BÁSICOS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

M. León<sup>a,b</sup>, E. Díaz<sup>a</sup>, A. Vega<sup>a</sup>, S. Ordóñez<sup>a\*</sup>, S. Bemici<sup>b</sup>, A. Auroux<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo

<sup>b</sup>Univ Lyon 1, Inst Rech Catalyse & Environm Lyon, France

@: sordonez@uniovi.es

### Introducción

Las hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares, HDL, (o LDH, acrónimo de Layered double Hydroxides) son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, también denominados arcillas aniónicas, de fórmula general  $[M_n^{2+}M_m^{3+}(\text{OH})_{2(n+m)}]^{m+}[A^{x-}]_{m/x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son cationes de metales divalentes y trivalentes, respectivamente,  $A$  representa un anión (generalmente carbonato), e  $y$  es el número de moléculas de agua del espacio interlaminar. En el campo de la catálisis, las hidrotalcitas se utilizan normalmente después de ser sometidas a procesos de calcinación, que dan lugar a óxidos mixtos con propiedades particularmente interesantes, como son, una interdispersión homogénea de los metales, área superficial elevada y fuertes propiedades básicas [1]. Estas propiedades hacen que las hidrotalcitas sean interesantes catalizadores de reacciones de condensación aldólica de aldehídos y cetonas o reacciones de adición, entre otras [2]. También existen trabajos en los que se estudia el proceso de síntesis del amoníaco sobre catalizadores soportados sobre hidrotalcitas [3], ya que la síntesis Haber-Bosch precisa de centros básicos (generados por sales de potasio en los catalizadores comerciales) y centros redox (óxidos de hierro en esos catalizadores). Con estos antecedentes, en el presente trabajo se aborda la síntesis y caracterización de distintas hidrotalcitas de Mg y Al, modificadas mediante sustitución parcial de aluminio por hierro, con el objetivo de obtener información acerca de sus propiedades como catalizadores. Más concretamente, se han sintetizado hidrotalcitas con Mg y Al en proporción 3:1; con Mg, Fe y Al en proporción 3:0.5:0.5; y con Mg y Fe en proporción 3:1. Para su caracterización se emplearon diversas técnicas: espectrometría de masas con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS), análisis termogravimétrico (TG-DSC), difracción de rayos X (DRX), fisiorción de nitrógeno, microcalorimetría de adsorción de  $\text{CO}_2$ , espectroscopia de infrarrojos (FTIR) y espectroscopia Mössbauer.

### Síntesis de los materiales

La síntesis de las hidrotalcitas se llevó a cabo mediante el método de coprecipitación a sobresaturación baja en presencia de ultrasonidos. La disolución acuosa de las sales de nitrato de los metales se añadió gota a gota sobre una disolución de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , a pH constante en torno a 10 mediante adición de NaOH. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente y en presencia de ultrasonidos, con lo que se pretende reducir el tamaño de las partículas durante la cristalización, así como aumentar la superficie específica y basicidad del material resultante [1]. El precipitado obtenido fue separado por centrifugación y lavado en agua destilada. A continuación, la muestra se secó en estufa a 100 °C durante 24 horas y se calcinó en flujo de aire, para la obtención de los óxidos mixtos, a 450 °C.

## Resultados y conclusiones

En los tres casos, los difractogramas de rayos X de los precursores se corresponden con el patrón de hidrotalcita (JCPDS 41-1428), y en las muestras calcinadas la fase mayoritaria es la periclase, MgO (JCPDS 45-946). Sin embargo, los materiales con hierro presentan una menor grado de cristalinidad que los óxidos mixtos de Mg y Al. El contenido de Mg, Al y Fe, analizado mediante ICP-MS, demostró una buena concordancia con los valores teóricos esperados, muestra de una adecuada incorporación de los cationes a las láminas. De hecho, las isoterma de adsorción de nitrógeno de todos los compuestos estudiados corresponden al tipo IV, características de sólidos mesoporosos, y presentan bucles de histéresis de tipo H3, típicos de agregados de partículas laminares que dan lugar a poros en forma de rendija [4]. Las tres hidrotalcitas poseen similares superficies específicas (64, 68 y 65 m<sup>2</sup>/g para MgAl, MgFeAl y MgFe, respectivamente). Al calcinar, la superficie específica de las muestras se ve notablemente incrementada, especialmente en el caso de MgFeAl, obteniendo 142, 174 y 90 m<sup>2</sup>/g para MgAl, MgFeAl y MgFe, respectivamente. El hierro presente en las estructuras de los óxidos mixtos de MgFeAl y MgFe fue determinado mediante los espectros Mössbauer a 298 y 4.2 K. En ambos casos, los espectros son características del ion Fe<sup>3+</sup>: el espectro a 298 K puede ajustarse con un doblete y el espectro a 4.2 K con un doblete y un sexteto. Sin embargo, ambos óxidos presentan diferencias en cuanto a la distribución de tamaños de partícula; mientras el óxido mixto MgFeAl presenta partículas de tamaño inferior los 3 nm, en el caso de MgFe, se obtienen en torno a 7 nm; lo que concordaría con los resultados previamente obtenidos acerca de la mayor superficie específica del MgFeAl.

Los centros básicos presentes en los materiales estudiados se determinaron mediante isoterma de CO<sub>2</sub> obtenidas en un calorímetro Tian Calvet acoplado a un dispositivo volumétrico. En los tres casos, las isotermas obtenidas son de tipo Langmuir y la entalpía inicial de adsorción se encuentra en torno a 120 kJ/mol, valor similar al que puede encontrarse para el MgO [5]. Asimismo, la estructura del CO<sub>2</sub> quimisorbido se determinó por FTIR. Se obtuvieron los espectros tras la adsorción del CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y posterior evacuación secuencial a 50, 100, 150, 200, 300 y 400 °C. De ellos se concluye que las especies resultantes de la adsorción de CO<sub>2</sub> son carbonatos bidentados y puente, que desaparecen tras evacuación a 150 °C, y carbonatos monodentados, que se detectan incluso por encima de 400 °C. Es de destacar que la proporción de carbonatos bidentados puente disminuye a medida que aumenta el contenido de Fe de la hidrotalcita, siendo prácticamente despreciable en FeAl.

En resumen, la incorporación de hierro en la estructura de las hidrotalcitas, para su posterior calcinación a óxidos mixtos, modifica las propiedades de los mismos, en cuanto que ven incrementada su superficie específica (en caso de sustitución parcial del aluminio) y que, por otro lado, modifica los centros básicos (menor proporción de carbonatos bidentados puente).

### Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado en el marco de una Acción Integrada Hispano-Francesa (HF2007-0061). M. León agradece a la Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT) por la concesión de una beca predoctoral dentro del Programa Severo Ochoa.

### Referencias

- [1] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, *J. Catal.* 225, 316 (2004).
- [2] S. Abello, F. Medina, D. Tichit, J. Perez-Ramirez, J.C. Groen, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Chem. Eur. J.* 11, 728 (2005).
- [3] P. Seetharamulu, V.S. Kumar, A.H. Padmasri, B.D. Raju, K.S.R. Rao, *J. Mol. Catal. A* 263, 253 (2007).
- [4] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603 (1985).
- [5] A. Auroux, A. Gervasini, *J. Phys. Chem.* 94, 6371 (1990).

## ADSORCIÓN DE COMPUESTOS CLORADOS SOBRE ÓXIDOS MIXTOS Ce-Zr Y Mn-Zr : CORRELACIÓN CON LA ACTIVIDAD COMO CATALIZADORES DE COMBUSTIÓN

M.R. Cuervo <sup>a</sup>, B. de Rivas <sup>b</sup>, E. Díaz <sup>a</sup>, R. López-Fonseca <sup>b</sup>, S. Ordóñez <sup>a</sup>, J.I. Gutiérrez-Ortiz <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, 33006, Oviedo

<sup>b</sup> Grupo de Tecnologías Química para la Sostenibilidad Medioambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad del País Vasco, 48080, Bilbao

@: sordonez@uniovi.es

### Introducción

La contaminación provocada por compuestos orgánicos volátiles clorados (CICOVs) está comúnmente asociada plantas químicas, así como a procesos de limpieza en seco o de desengrasado [1]. Dentro de los posibles procesos de tratamiento, la oxidación catalítica ha demostrado ser un método eficiente y económico para la eliminación de estos compuestos clorados [2]. Entre todos los posibles CICOVs, el 1,2-dicloroetano (DCE) y el tricloroetileno (TCE) se han elegido como compuestos modelo. El DCE es el principal compuesto clorado en las emisiones gaseosas industriales, mientras que el TCE se emplea, además de en la industria química, en la industria automovilística, aeroespacial, de desengrasado, etc. Tradicionalmente, se han usado catalizadores soportados basados en metales nobles para la combustión de CICOVs debido a sus elevadas actividades catalíticas a baja temperatura. Sin embargo, estos catalizadores son muy caros y presentan la desventaja de que sufren desactivación y sinterización por cloro [3]. Por este motivo hay gran interés en desarrollar catalizadores alternativos para la oxidación de compuestos organoclorados. En este sentido, catalizadores de ceria y zirconia han demostrado que pueden mejorar las propiedades redox, resistencia térmica y el comportamiento catalítico a baja temperatura en la oxidación catalítica [4]. Asimismo, los óxidos de manganeso están recibiendo una gran atención debido a su eficacia para la eliminación catalítica de contaminantes y su bajo precio [5].

A pesar de que existen diversos trabajos acerca de la oxidación catalítica de CICOVs sobre óxidos mixtos de Ce-Zr y Mn-Zr, la mayoría de ellos abordan estudios de caracterización y cinética, pero no profundizan en la naturaleza de la interacción físico-química entre el organoclorado y el catalizador. Es por ello que en el presente trabajo se estudia el efecto de la adsorción de los compuestos organoclorados sobre la superficie del catalizador en su actividad catalítica.

### Experimental

Los catalizadores con diferentes composiciones molares,  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , con  $x = 0, 0.15, 0.5, 0.68, 0.8$  y  $Mn_xZr_{1-x}O_2$ , con  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.4, 0.5$  y  $1$ , se prepararon por el método de coprecipitación a partir de los respectivos precursores de nitrato [6]. La caracterización de los catalizadores resultantes se llevó a cabo mediante fisiorción de  $N_2$ , difracción de rayos X (DRX), desorción de  $NH_3$  a temperatura programada (TPD- $NH_3$ ) y reducción a temperatura programada (TPR). La influencia de la adsorción en las propiedades catalíticas se determina a partir de las isotermas de adsorción del TCE y DCE sobre los catalizadores mediante

cromatografía inversa de gases (IGC). A partir de las isotermas se deducen las entalpías de adsorción ( $\Delta H_{ads}$ ), las componentes dispersiva ( $\gamma_s^D$ ), y específica ( $I^{sp}$ ) de la energía libre superficial y los potenciales de adsorción [6]. La reacción de oxidación catalítica del DCE o TCE se ha llevado a cabo según se ha descrito previamente [7].

## Resultados

La Tabla 1 muestra la actividad específica (AE) de TCE y DCE sobre los catalizadores Ce-Zr y Mn-Zr respectivamente. La AE es superior en el sistema Ce-Zr para ambos compuestos clorados. En este caso, los parámetros de retención obtenidos por IGC revelan que tanto para el TCE como el DCE, la actividad específica está favorecida por la capacidad de adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador y también por la especificidad de la interacción sobre el mismo,  $I^{sp}$ . Asimismo, también se ha encontrado que la selectividad puede ser explicada en base a dicho parámetro de interacción específica, ya que como tendencia general, un aumento en  $I^{sp}$  se corresponde con una mayor selectividad hacia oxidación total.

Tabla 1. Actividad específica ( $\mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) para la descomposición de TCE y DCE sobre óxidos Ce-Zr y Zr-Mn

250 °C	TCE	DCE	300 °C	TCE	DCE
CeO <sub>2</sub>	0.00	7.53	ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.03
Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	0.42	14.2	Mn <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.9</sub> O <sub>2</sub>	0.00	0.05
Ce <sub>0.68</sub> Zr <sub>0.32</sub> O <sub>2</sub>	1.16	16.3	Mn <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	0.02	0.07
Ce <sub>0.50</sub> Zr <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub>	2.14	21.3	Mn <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	0.08	0.15
Ce <sub>0.15</sub> Zr <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	3.57	17.1	Mn <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.6</sub> O <sub>2</sub>	0.15	0.18
ZrO <sub>2</sub>	2.98	8.90	Mn <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	0.00	0.12
-	-	-	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7x10 <sup>-3</sup>	0.09

Por su lado, los óxidos mixtos Zr-Mn muestran un comportamiento distinto, ya que se ha observado que la actividad catalítica presenta una dependencia lineal con  $\Delta H_{ads}$ , pero no con la capacidad de adsorción. Dicha dependencia está íntimamente relacionada con la acidez superficial, porque se ha comprobado que un aumento del número de centros ácidos superficiales está también acompañado de un aumento de la fuerza de adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador. Del mismo modo que para los óxidos Ce-Zr, altos valores del parámetro de interacción específica ( $I^{sp}$ ) están ligados a elevadas conversiones y selectividades hacia la oxidación total de los CICOVs.

## Conclusiones

Los resultados sugieren que la actividad catalítica de los óxidos Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> y Mn<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> para la oxidación de DCE y TCE está fuertemente influenciada por la interacción entre los reactivos y la superficie de los catalizadores, siendo la acidez superficial un parámetro clave en este proceso.

## Referencias

- [1] B.M. Weckhuysen, G. Mestl, M.P. Rosynek, T.R. Krawietz, J.F. Haw, J.H. Lundsford, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3773 (1998).
- [2] E.C. Moretti, Practical Solutions for Reducing Volatile Organic Compounds and Hazardous Air Pollutants, CWRT AIChE, New York, 2001.
- [3] D. Döbber, D. Kießling, W. Schmitz, G. Wendt, *App. Catal. B: Environmental* **52**, 135 (2004).
- [4] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, C. Belver, A.B. Hungria, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.* **194**, 385 (2000).
- [5] F. Gaillard, P. Artizzu, Y. Brulle, M. Primet, *Surf. Interface Anal.* **26**, 367 (1998).
- [6] E. Díaz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, S. Ordóñez, J. I. Gutiérrez-Ortiz, *J. Chromatogr. A*, **1116**, 230 (2006).
- [7] J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *App. Catal. A: General* **269**, 147 (2004).

## COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE CATALIZADORES BASADOS EN Ni, Co Y Rh EN EL REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL

*J. Vicente, A. Remiro, A. Atutxa, J. Ereña, A.G. Gayubo y J. Bilbao. Dpto. de Ingeniería  
Química, Universidad del País Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao  
email: jvicente003@ikasle.ehu.es*

### Introducción

El reformado catalítico con vapor de etanol es una ruta prometedora en la producción de hidrógeno, ya que puede ser obtenido de una forma descentralizada y renovable a partir de la biomasa [1]. Además, el etanol tiene un alto contenido de H<sub>2</sub> y es fácil de almacenar, manipular y transportar de una manera segura dada su baja toxicidad y volatilidad [2]. El mecanismo de reacción del reformado con vapor de etanol es un mecanismo complejo, ya que junto con la reacción de reformado tienen lugar otra serie de reacciones secundarias [3]. Por tanto, la selección del catalizador es de vital importancia de cara a maximizar la conversión de etanol y rendimiento a hidrógeno. El objetivo de este trabajo ha sido comparar el comportamiento cinético (actividad y selectividad de hidrógeno y estabilidad del catalizador) de diferentes familias de catalizadores basados en Ni, Co y Rh soportados sobre diferentes tipos de soportes.

### Experimental

Los catalizadores de Ni, Co y NiCo (contenido metálico < 20 % en peso) soportados en diferentes óxidos (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se han sintetizado por impregnación húmeda en rotavapor a 80 °C. El catalizador de Rh es un catalizador comercial (Fuel Cell Materials, con 2% peso de Rh). Las propiedades de los catalizadores se han estudiado mediante espectrometría de emisión de plasma, reducción a temperatura programada, quimisorción de hidrógeno, microscopía electrónica de barrido y adsorción-desorción de nitrógeno. El contenido de coque depositado sobre los catalizadores desactivados se ha analizado mediante oxidación a temperatura programada. Los ensayos cinéticos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fluidizado isoterma conectado en línea a un MicroGC Agilent 3000A para el análisis de los productos de reacción. Previamente, los catalizadores se han reducido en una corriente de H<sub>2</sub> a la temperatura óptima de reducción de cada catalizador. Se han llevado a cabo dos tipos de experimentos: ensayos dinámicos con escalones crecientes de temperatura y ensayos de larga duración (20 h) a temperatura constante. Las condiciones de operación empleadas son: 300-700 °C, presión atmosférica, relación molar agua/etanol (S/C) de 6 a 1, tiempo espacial de 0.14 g<sub>cat</sub>·h/g<sub>EtOH</sub>. El lecho catalítico está constituido por una mezcla de catalizador /inerte (carborundum) en relación 1/4, para lograr una adecuada fluidización del lecho.

Los rendimientos de cada compuesto se han definido mediante la expresión siguiente

$$R_i = \frac{F_i}{F_{\text{etanol-in}} \cdot n_i} \quad (1)$$

donde:  $n$  es el número de átomos de hidrógeno o carbono contenidos en la molécula de etanol;  $F_i$  y  $F_{\text{etanol-in}}$  son los caudales molares de cada compuesto y de etanol alimentado, respectivamente.

## Resultados

La Figura 1 muestra el rendimiento a hidrógeno a diferentes temperaturas para cinco de los catalizadores estudiados. La conversión de etanol es elevada desde baja temperatura (300 °C), y se alcanza conversión prácticamente completa a 500 °C para la mayoría de los catalizadores. Sin embargo, son necesarias temperaturas superiores a 500 °C para maximizar el rendimiento a H<sub>2</sub>, al activarse el reformado del metano producido por descomposición de acetaldehído (producto mayoritario a baja temperatura). El catalizador de Rh, cuyo rendimiento a H<sub>2</sub> es ligeramente mayor que para el resto de catalizadores, muestra también un rendimiento a metano notablemente más elevado. Por otro lado, la formación de CO aumenta con la temperatura, al favorecerse la reacción inversa del gas de agua, siendo el catalizador con Co el que produce menor rendimiento de CO. Se ha obtenido un rendimiento a H<sub>2</sub> de 0.97 a 700 °C con un catalizador de NiCo/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Tabla 1 muestra el rendimiento a hidrógeno y contenido de coque tras 20 h de reacción sobre algunos de los catalizadores estudiados. A pesar del elevado contenido de coque depositado sobre algunos de los catalizadores (principalmente en los de Ni/SiO<sub>2</sub>), no se ha observado una excesiva disminución en la conversión ni en el rendimiento a H<sub>2</sub>, debido a que la naturaleza del coque es mayoritariamente de tipo fibrilar (tal como muestran las imágenes SEM) y tan solo una pequeña porción se depositaría sobre los centros activos originando desactivación. Por otra parte, se comprueba que la adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuye la formación de coque [4] y que el aumento de la temperatura (Tabla 2) conlleva una notable atenuación de la desactivación al disminuir apreciablemente la deposición de coque (debido al exceso de agua con que se opera).

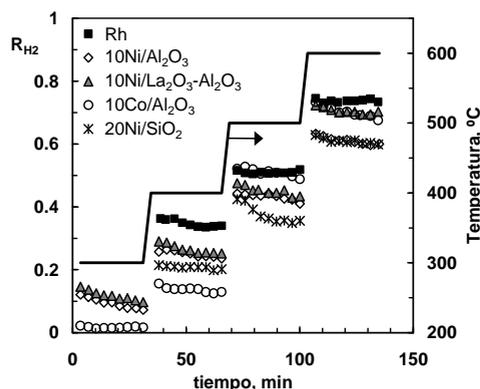


Figura 1. Evolución del rendimiento a H<sub>2</sub> con la T<sup>o</sup> en el reformado con vapor de etanol sobre algunos de los catalizadores estudiados (0.14 g<sub>cat</sub>·h/g<sub>EIOH</sub>, S/C = 6).

Tabla 1. Rendimiento a H<sub>2</sub> inicial y para 20 h, y contenido de coque (C<sub>c</sub>) depositado sobre diferentes catalizadores. (Condiciones de reacción: 500 °C, 0.14 g<sub>cat</sub>·h/g<sub>EIOH</sub>, S/C = 6).

Catalizador	R <sub>H2</sub>		C <sub>c</sub> (g <sub>coq</sub> /g <sub>cat</sub> )
	0 h	20 h	
Rh	0.49	0.47	3
10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54	0.42	66
10Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	0.34	15
10Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	0.52	22
20Ni/SiO <sub>2</sub>	0.44	0.68	546

Tabla 2. Contenido de coque (C<sub>c</sub>) sobre 20Ni/SiO<sub>2</sub> tras 8 h de reacción (0.14 g<sub>cat</sub>·h/g<sub>EIOH</sub>, S/C = 6).

T (°C)	500	600
C <sub>c</sub> (g <sub>coq</sub> /g <sub>cat</sub> )	111	51.8

## Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTQ2006-12006).

## Referencias

- [1] L. Zhang, W. Li, J. Liu, C. Guo, Y. Wang y J. Zhang, *Fuel* 88, 511-518 (2009).
- [2] J. Comas, F. Mariño, M. Laborde y N. Amadeo, *Chemical Engineering Journal* 98, 61-68 (2004).
- [3] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali y S. Adhikari, *Energy & Fuels* 19, 2098-2106 (2005).
- [4] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides y X.E. Verykios, *Catalysis Today* 75, 145-155 (2002).

## **EFFECTO DE LA ESTRUCTURA DE LAS RESINAS ÁCIDAS EN LA CONVERSIÓN DE ETANOL EN ETIL OCTIL ÉTER**

*S. Pros, R. Bringué, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité, J.F. Izquierdo, F. Cumill, Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona @: jtejero@ub.edu*

### **Introducción**

La legislación que regula la composición y propiedades del combustible diesel es cada vez más restrictiva. En los últimos años, los esfuerzos se han concentrado en disminuir el contenido de azufre y en aumentar el número de cetano mínimo del gasóleo de automoción. Además, la proliferación de automóviles diesel ha incrementado notablemente su demanda, por lo que la necesidad de reformular los gasóleos es urgente. Una manera de cumplir estos requisitos podría ser la introducción de compuestos oxigenados en la formulación del combustible diesel, de forma similar a las gasolinas. Por otra parte, la directiva 2001/0265(COD) de 25 de febrero de 2003 de la UE establece que a final de 2005 los combustibles de automoción debían contener un 2% de componentes provenientes de materias renovables, para llegar a un 5,75% a finales de 2010 y con una previsión del 20% en el 2020. Estas cifras se han de alcanzar utilizando biodiesel, bioetanol o derivados de bioetanol.

El etil octil éter (EOE) es un derivado de etanol, de número de cetano 93 y buenas propiedades de flujo en frío, interesante para reformular el combustible diesel. Su síntesis a partir de etanol y octanol sobre resinas ácidas es una vía alternativa (una sola reacción) a la telomerización de butadieno en presencia de etanol y posterior hidrogenación [1]. En este trabajo se compara el comportamiento catalítico de varias resinas ácidas y el efecto de su estructura en la síntesis del EOE.

### **Experimental**

Los experimentos (duración 6 h) se han realizado a 423K y 2 MPa, a fin de mantener la fase líquida, en un reactor discontinuo de 100 mL conectado a un cromatógrafo de gases equipado con TCD. Se ensayaron 20 resinas de estireno-divinilbenceno (S-DVB) microporosas y macroporosas (de alto, medio y bajo % DVB), sulfonadas convencionalmente y sobresulfonadas, con una razón molar etanol/octanol  $R_{EtOH/OcOH} = 1$ . Se usó 1 g de catalizador y 500 rpm, ya que estudios previos señalan que empleando la distribución de tamaños comercial de las resinas, tanto el efecto de la carga del catalizador como la influencia de las transferencias externa e interna de materia son despreciables [2]. Además, se estudió el efecto de la concentración de alcoholes con los catalizadores más activos.

### **Resultados y discusión**

A  $R_{EtOH/OcOH} = 1$ , además de EOE, se produce di-etil éter (DEE) y di-n-octil éter (DNOE) por deshidratación de etanol y 1-octanol, respectivamente. La producción de éteres disminuye en el orden: DEE > EOE >> DNOE, lo que sugiere que el etanol penetra fácilmente en la fase gel y reacciona dando DEE y agua. Como consecuencia, la resina se hincha facilitando la permeación del octanol y la formación de EOE y DNOE. Las resinas menos rígidas y con mayor capacidad de hinchamiento favorecen el acceso del octanol y la formación del intermedio de reacción que conduce a EOE. Así, se observa que la selectividad a EOE respecto a etanol y a octanol aumenta en el orden: macroporosas de alto, medio y bajo % DVB, y microporosas. Sobre estas últimas, también la cantidad de EOE formada aumenta al disminuir el % DVB, y resinas microporosas con  $2 \leq \%DVB / 4$  dan cantidades similares

de DEE y EOE. En todos los casos la cantidad de DNOE aumenta con la de EOE. La selectividad y la conversión muestran una buena correlación con el parámetro  $[H^+]/V_{sp}$  ( $V_{sp}$ : volumen específico de polímero hinchado en agua, medido a partir de ISEC). Proporciona una medida de la concentración de sitios activos en la fase gel hinchada. La figura 1 muestra cómo varía la conversión de etanol y la selectividad de EOE respecto al etanol, la figura 2 lo hace respecto al octanol. Con la excepción de las resinas Amberlyst 70 y 46, de menor capacidad ácida que el resto, la conversión de etanol (42 – 60%) es superior a la de 1-octanol (4 – 16%). Las resinas microporosas con  $1 < [H^+]/V_{sp} < 2$  registran la mayor selectividad (y producción) de EOE, destacando la resina Dowex 50Wx2 (2% DVB) con un rendimiento en EOE del 13,6% respecto al etanol (11% respecto al octanol). Por otro lado, en general, a mayor capacidad ácida mayor producción de éteres. No obstante, en general no se observa un mejor comportamiento de las resinas sobresulfonadas sobre sus homólogas sulfonadas convencionalmente, lo que refuerza la importancia de la flexibilidad de la estructura polimérica. Finalmente, al disminuir la  $R_{EtOH/OcOH}$  a 0.5 se favorece la formación de EOE respecto a los otros éteres, de forma que en el caso de las resinas microporosas con  $\%DVB \leq 4$  se obtiene doble cantidad de EOE que de DEE. Con esta razón molar destaca la resina CT 124 con un rendimiento del 34% en EOE respecto al etanol.

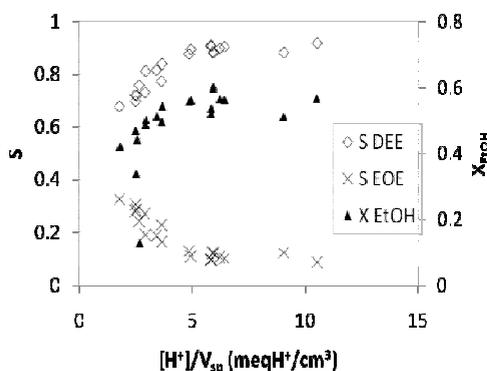


Figura 1.- Selectividad a DEE y EOE con respecto al EtOH y conversión de EtOH

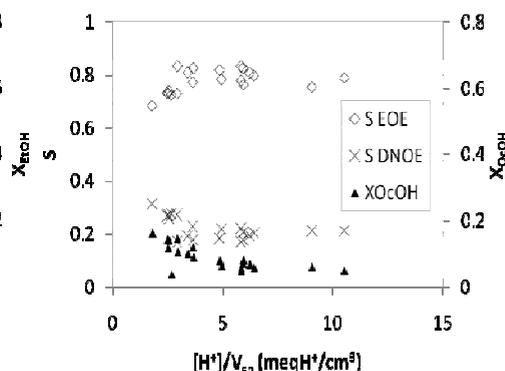


Figura 2.- Selectividad a EOE y DNOE con respecto al 1-OcOH v conversión de OcOH

## Conclusiones

Las resinas microporosas con  $\% DVB \leq 4$  y sulfonadas convencionalmente ( $[H^+]/V_{sp} \leq 2$ ) resultan prometedoras para la formación de EOE, pues proporcionan la mayor cantidad de este éter. Con  $R_{EtOH/OcOH} = 0.5$  se favorece la producción de EOE que pasa a ser el éter mayoritario en el producto. Como resinas más prometedoras cabe citar la Dowex 50Wx2 (2% DVB), y Dowex 50Wx4, CT 124 y CT 224 (4% DVB).

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto PPQ2007-60691/PPQ) y a Rohm and Haas y Purolite por suministrar los catalizadores.

## Referencias

- [1] R. Patrini, M. Lami, M. Marchionna, F. Benvenuti, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 129 (1998) 179-189
- [2] R. Bringué, M. Iborra, J. Tejero, J.F. Izquierdo, V.J. Cruz, F. Cunill, C. Fité, *J. Catal.*, 244 (2006) 33-42

## HIDROGENACIÓN QUIMIOSELECTIVA DE CROTONALDEHIDO SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO SOBRE DIFERENTES ÓXIDOS METÁLICOS.

*J. Hidalgo-Carrillo\*, A. Marinas, J.M. Marinas, M.A. Aramendia, F.J. Urbano*  
*Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, edificio Marie Curie, E-14014, Córdoba, España*

### Introducción

La hidrogenación selectiva del grupo C=O, en compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, está desfavorecida termodinámicamente, resultando de gran interés en Química Fina. El proceso ha sido estudiado mediante el empleo de distintos metales soportados como Ru [1], Pt [2], Au [3], Pd [4], o catalizadores bimetalicos [5]. Asimismo, se ha probado la modificación de las condiciones de reacción, mediante empleo de aditivos, o promoción de la interacción entre metal y soporte, con vistas a la mejora del rendimiento de alcohol insaturado.

En el presente trabajo, se ha realizado un estudio de la hidrogenación en fase líquida del crotonaldehido, utilizando platino, soportado sobre diferentes óxidos metálicos reducibles, estudiando una posible interacción metal-soporte. Para ello, se ha optimizado la temperatura de reducción del catalizador y se ha estudiado la influencia del disolvente (dioxano o dioxano/agua) sobre el proceso, tanto en la actividad, como en la selectividad.

### Experimental

Los catalizadores de Pt fueron sintetizados a partir del ácido cloroplatínico, con un contenido nominal del 5% en peso de metal. Los soportes utilizados para el estudio fueron:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ . La síntesis se llevó a cabo por el método de deposición-precipitación. La disolución fue ajustada a pH 7, y se mantuvo durante dos horas con agitación, a 80°C. Seguidamente, se adicionó isopropanol, y se mantuvo a reflujo durante 30 minutos adicionales, para posteriormente filtrar, lavar, secar y calcinar a 400°C, durante 4 horas.

Los sólidos se caracterizaron, mediante distintas técnicas como difracción de rayos-X, espectroscopia fotoeléctrica de rayos-X (XPS), reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de transmisión (TEM), isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET) y composición química por ICP-MS y EDX. Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor modelo Parr de sacudidas, a una temperatura de 30°C y una presión inicial de hidrógeno de 60 psi., utilizando como disolvente estándar 1,4-Dioxano. Las temperaturas de activación de los distintos sistemas, fueron seleccionadas de acuerdo a los perfiles TPR. A la temperatura de activación de cada catalizador, a la cual se obtuvo mayor rendimiento de alcohol insaturado, se efectuaron ensayos modificando el medio de reacción (agua/dioxano, agua(medio alcalino)/dioxano, agua(medio ácido)/dioxano).

### Resultados y discusión.

De los sistemas ensayados, los mejores resultados se obtuvieron con el Pt/ZnO. El

desplazamiento en la banda de Pt<sup>0</sup> en difractogramas de rayos-X, puso de manifiesto la formación de aleaciones en algunos casos (ej. Pt/ZnO a 400°C). No obstante, la temperatura óptima de activación para el Pt/ZnO, es 175°C. El análisis de XPS, mostró que el aspecto diferenciador de este catalizador fue la existencia de dos señales de Zn a esta temperatura, sugiriendo una interacción Pt-Zn óptima en esas condiciones, no observada en DRX. De las microfotografías TEM, se determinó el tamaño medio de las partículas metálicas, resultando de 2,5 nm y 3,5 nm para el Pt/ZnO activado a 175°C (Figura 1) y 400°C, respectivamente. Sin embargo, algunos de los otros sistemas que presentaron tamaños de partícula del mismo orden, mostraron un peor comportamiento catalítico, lo que nos induce a pensar en el papel clave de la interacción metal-soporte.

En lo que respecta a la influencia del medio de reacción, por lo general, la presencia de agua aumenta el rendimiento hacia alcohol insaturado. En la Figura 2, se muestra el perfil de distribución de productos, para el mejor de los sistemas. Cabe destacar, la alta selectividad alcanzada (91%) al 40% de conversión, tras casi 100 horas de reacción. Hasta donde nosotros sabemos, nuestros resultados se sitúan entre los mejores descritos hasta la fecha para la hidrogenación selectiva del crotonaldehído a alcohol crotilico, en fase líquida.

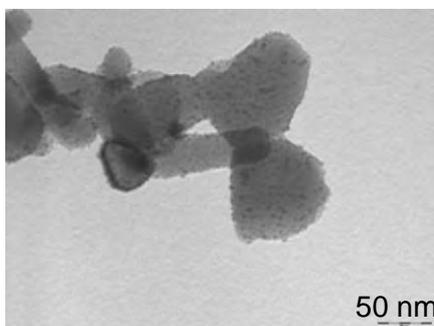


Fig. 1 Pt/ZnO activado a 175°C. Magnificación: 245000

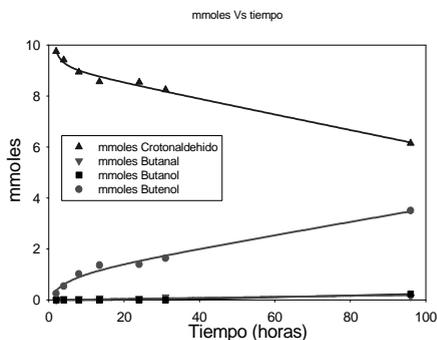


Fig. 2 Perfil de distribución de productos obtenidos para el Pt/ZnO-175°C, empleando como disolvente dioxano/agua (50:50 v/v), a 30°C y 60 psi de presión inicial de hidrógeno.

### Agradecimientos

Los investigadores agradecen al MICINN (proyectos CTQ2005-04080/BQU y CTQ2007-65754/PPQ), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos FQM-191 y P07-FQM-02695) y Fondos FEDER.

### Referencias.

1. P.Maki-Arvela, L.P.Tiainen, A.K.Neyestanaki, R.Sjoholm, T.K.Rantakyla, E.Laine, T.Salmi, y D.Y.Murzin, Appl. Catal. A, 237 (2002) 181.
2. M.Abid, V.Paul-Boncour, y R.Touroude, Appl. Catal. A, 297 (2006) 48.
3. C.Milone, M.C.Trapani, y S.Galvagno, Appl. Catal. A, 337 (2008) 163.
4. M.A.Aramendia, V.Borau, C.Jimenez, J.M.Marinhas, F.J.Romero, and J.R.Ruiz. J. Solid. Sate. Chem., 131 (1997) 78.
5. P.Claus, P.Kraak, y R.Schödel, en *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals* vol. IV, Eds. H.U. Blaser, A. Baiker, R. Prins, 1997, Elsevier Science B.V., pág. 281-288.

## OBTENCIÓN DE FENOL POR HIDROXILACIÓN DE BENCENO, EN PRESENCIA DE N<sub>2</sub>O, EMPLEANDO FOSFATOS DE ALUMINIO-HIERRO COMO CATALIZADORES

R. Navarro<sup>@</sup>, F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba. @: narorq1@gmail.com

### Introducción

La reacción de hidroxilación de benceno para obtener fenol constituye uno de los problemas más difíciles en el campo de la síntesis orgánica. De hecho, más del 90% de fenol que se produce actualmente (alrededor de seis millones de toneladas al año) se obtiene mediante un proceso en tres etapas en el que el hidroperóxido de cumeno en presencia de un ácido da lugar a fenol y acetona. Es obvio que este proceso no solo no está de acuerdo con la Química “verde” sino que además supone la producción de grandes cantidades de acetona por lo que la investigación, de nuevos catalizadores y agentes de oxidación para llevar a cabo la reacción de forma directa, no cesa. Fruto de esta investigación ha sido la puesta en marcha de un nuevo proceso industrial el que se produce fenol directamente, con un elevado rendimiento, utilizando como catalizador zeolitas tipo ZSM-5 con pequeñas cantidades de hierro y en presencia de óxido de dinitrógeno (uno de los gases que contribuyen al efecto invernadero) [1]. Es generalmente aceptado que especies de hierro son los centros activos aunque la presencia de aluminio es también fundamental. Un problema del proceso es la rápida desactivación que experimenta el catalizador debido a la formación de coque [2]. En base a esto y dado los buenos resultados obtenidos con fosfatos de aluminio amorfos en reacciones de deshidrogenación oxidativa y de oxidación selectiva de hidrocarburos [3,4] nos propusimos el estudio de fosfatos de aluminio-hierro para la reacción mencionada. Concretamente, aquí se presentan los resultados obtenidos con fosfatos de diferentes contenidos en hierro y aluminio y sometidos a diferentes temperaturas de calcinación haciendo especial hincapié en la evolución de su actividad con el tiempo de reacción.

### Experimental

Los sistemas (relación molar Al+Fe/P=1) se sintetizaron, siguiendo un método sol-gel, partiendo de disoluciones acuosas de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85% en peso), por precipitación a 0°C con amoníaco hasta alcanzar un pH=6.7. El sólido obtenido fue lavado con isopropanol y secado en estufa a 120°C. Posteriormente, fue tamizado (<0.149 mm) y calcinado en aire durante 3h a una temperatura entre 450°C y 650°C durante 3h. Los distintos sólidos obtenidos se indican por AlFePO(x)T donde x representa la relación teórica molar Fe/Al (0.01-1) y T la temperatura de calcinación. Fosfatos simples de hierro (FePO) y aluminio (AlPO) fueron también obtenidos. La reacción de hidroxilación de benceno (B) se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo [4]; a las condiciones, F<sub>B</sub>=1.13×10<sup>-4</sup> mol/min; relación molar B/N<sub>2</sub>O=0.3; m=0.2g; F<sub>He</sub>= 40 cm<sup>3</sup>/min; T=350°C. El análisis de reactante y productos se realizó en línea mediante un cromatógrafo de gases que dispone de varias columnas y dos detectores, de llama y conductividad térmica, en paralelo. Fenol (selectividad>90%) e hidroquinona fueron los únicos productos detectados e identificados mediante CG-EM.

## Resultados y Discusión

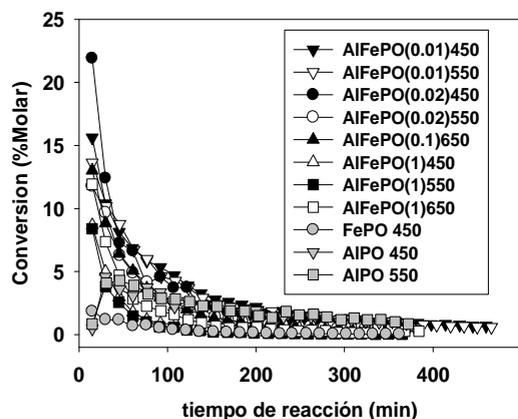


Figura 1.- Conversión frente al tiempo de reacción de todos los catalizadores estudiados.

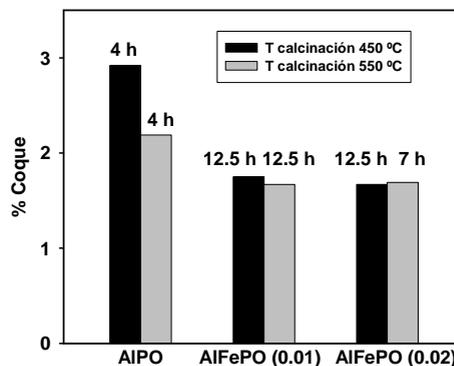


Figura 3.- % Coque formado en los fosfatos con menor contenido en hierro y en el fosfato de aluminio a los tiempos de reacción indicados.

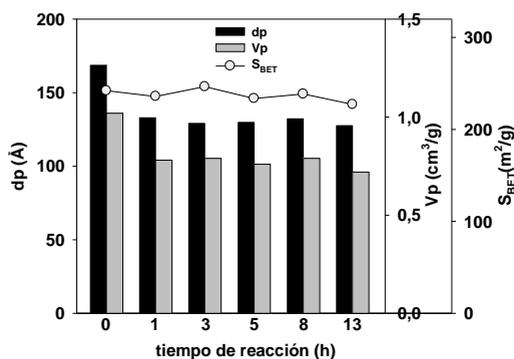


Figura 1.- Evolución de las propiedades texturales con el tiempo de reacción. Catalizador AlFePO (0.02).

Todos los sólidos son amorfos, de acuerdo a los resultados obtenidos por rayos-X. Los más activos, que también se desactivan más rápidamente, Fig. 1, son los que tienen los menores contenidos en hierro. Alrededor de las 5 horas de reacción la actividad de los sólidos más activos es prácticamente nula. No parece existir una relación directa entre la cantidad de coque y el tiempo de reacción y velocidad de desactivación de los sólidos, Fig. 2, lo que indicaría que el coque se formaría mayoritariamente al inicio de la reacción. De hecho, los cambios en las propiedades texturales al cabo de una hora de reacción son, prácticamente, los mismos que a tiempos de reacción superiores, Fig. 3.

### Agradecimientos

Subvencionado por el Ministerio de Educación y Ciencia y fondos FEDER (Proyectos CTQ2007-65754 y CTQ2008-01330) y por la Junta de Andalucía (Proyectos FQM-191 y PO7-FQM-2695)

### Referencias

- [1] E. Hensen, B. Weckhuysen, F. Kapteijn (Eds.), *Catal. Today* 110, (2005).
- [2] D.P. Ivanov, V.I. Sobolev, G.I. Panov, *Appl. Catal. A* 241, 113 (2003)
- [3] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quirós, A.A. Romero, *Appl. Catal. B* 70, 611 (2007)
- [4] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas, M.T. Siles, *Chem. Eng. J.* 120, 3 (2006).

## CATALIZADORES ÁCIDOS MESOESTRUCTURADOS CON GRUPOS SULFÓNICO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

*J. Iglesias\*, J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales, R. Sánchez, Departamento de Tecnología Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán, s/n, 28933, Móstoles. Madrid*  
*@: jose.iglesias@urjc.es*

### Introducción

El hecho de que los catalizadores ácidos puedan dirigir simultáneamente la esterificación de ácidos grasos libres (FFA) y la transesterificación de triglicéridos, hace de éstos una interesante alternativa a los catalizadores convencionales – básicos y homogéneos – en la producción de biodiésel. Esta ventaja de los catalizadores ácidos permite el aprovechamiento de materias primas con alto contenido en FFA, más baratas en el mercado, y que no pueden ser procesadas mediante catalizadores alcalinos. Aparte de este hecho, el desarrollo de catalizadores ácidos heterogéneos, válidos para dirigir los procesos de preparación de biodiésel, conllevaría numerosas ventajas sobre los procesos convencionales como son su simplificación, la generación de menores cantidades de residuos y una mayor pureza de los productos finales [1]. Un tipo de catalizadores heterogéneos que presentan los requisitos que exigen este tipo de procesos son las sílices mesoestructuradas funcionalizadas con grupos sulfónico [2], las cuales han demostrado poseer una buena actividad en la preparación de biodiésel [3]. La presente contribución muestra la comparación de la actividad y resistencia frente a procesos de envenenamiento de catalizadores, tanto materiales tipo SBA-15 funcionalizados con diferentes grupos sulfónico como resinas sulfónicas comerciales, en la transesterificación de aceite crudo de palma con metanol. Esta investigación incluye el estudio del efecto de la hidrofobicidad superficial en la actividad y resistencia de estos catalizadores.

### Experimental

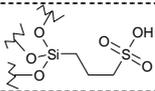
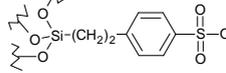
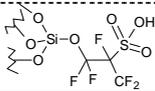
La funcionalización de los materiales con grupos sulfónico se llevó a cabo siguiendo métodos de síntesis diferentes en función del grupo ácido incorporado. Así, las funcionalidades propil- y aril-sulfónica se anclaron mediante co-condensación [4,5], mientras los grupos perfluorosulfónico se inmovilizaron mediante grafting [6]. El estudio de la influencia de la hidrofobización superficial del catalizador se ha realizado, únicamente para la funcionalidad aril-sulfónica, mediante el uso de diferentes soportes – SBA-15, SBA-15 funcionalizada con grupos butilo [7] o el uso de materiales híbridos tipo PMO como soportes [8] –. Todos los materiales fueron caracterizados mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X y valoración ácido-base entre otras técnicas. Los ensayos catalíticos de transesterificación se realizaron a 140°C durante 2 horas a presión autógena en un reactor discontinuo agitado de 25 ml de capacidad, mezclando 5 g de aceite crudo de palma – contenido en FFA del 6% en peso –, 1,89 g de metanol (metanol:aceite = 10:1 molar) y 0,3 g de catalizador. El rendimiento en biodiésel se determinó mediante RMN de <sup>1</sup>H en estado líquido.

### Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos en el estudio de actividad catalítica de diferentes catalizadores basados en grupos sulfónico sobre la transesterificación de aceite de palma crudo con

metanol. En esta reacción, catalizadores comerciales como la resina de intercambio iónico Purolite CT-275 o el material híbrido SAC-13 presentan baja actividad catalítica y pobre estabilidad. Por el contrario, los materiales mesoestructurados (ensayos 3-7) muestran una aceptable actividad catalítica, aunque la funcionalidad perfluorosulfónica presenta muy baja actividad en la reacción de reutilización, lo que podría ser debido a su lixiviación debido a reacciones de metanolisis. En lo referente a los grupos propil y aril sulfónico, ambas funcionalidades presentan buena actividad catalítica si bien ésta es ligeramente mayor en el primero de ellos, aunque también es menos estable, probablemente debido a un fenómeno de desactivación por fuerte adsorción de compuestos polares. Lo contrario ocurre con el grupo tosilo, que apenas experimenta desactivación, dado que la productividad por centro ácido se mantiene en la reacción de reutilización. Los ensayos realizados con catalizadores con diferentes grados de hidrofobización (ensayos 4-6) indican que existe cierta mejora en la actividad catalítica a medida que el soporte es más hidrófobo. Este efecto es consecuencia de una mejora de los procesos de transferencia de materia de compuestos apolares como el aceite, al mismo tiempo que disminuye el grado de adsorción de los compuestos polares causantes de la desactivación.

Tabla 1. Transesterificación de aceite de palma con metanol catalizada por catalizadores ácidos sulfónicos

Ensayo	Catalizador / Grupo sulfónico	Tipo de Hidrofobización	Acidez <sup>d</sup> (mmol S·g <sup>-1</sup> )	Rto. en biodiésel (%) y Prod. de Biodiésel (mol/mol S) <sup>e</sup>	
				Catalizador fresco	Reutilización <sup>f</sup>
1	SAC-13 <sup>®</sup>	--- <sup>a</sup>	0,14	16,1 (66)	9,34 (38,5)
2	Purolite CT-275 <sup>®</sup>	--- <sup>a</sup>	5,20	22,9 (3)	18,8 (2,1)
3		--- <sup>a</sup>	0,92	67,9 (43)	61,5 (39,2)
4		--- <sup>a</sup>	1,01	64,6 (38)	64,7 (38)
5		Grupos butilo <sup>b</sup>	0,91	66,2 (43)	67,0 (43)
6		Soporte PMO <sup>c</sup>	0,78	57,2 (43)	60,1 (45)
7		--- <sup>a</sup>	0,24	65,7 (159)	4,9 (12)

<sup>a</sup> Material sin tratar; <sup>b</sup> Síntesis del material en presencia de trimetoxisilil-butano. <sup>c</sup> Preparación del material en forma de PMO; <sup>d</sup> Calculado mediante análisis elemental; <sup>e</sup> Rendimiento hacia biodiésel determinado por RMN de <sup>1</sup>H y producción de biodiésel por centro ácido, entre paréntesis; <sup>f</sup> Catalizador lavado con hexano y metanol.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación de este trabajo a través del proyecto CTQ-2008-01396.

### Referencias

- [1] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakaran, D.A. Bruce, J.G. Goodwin Jr, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5353 (2005)
- [2] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, *Chem. Rev.* 106, 3790 (2006)
- [3] J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, D. Briones, *Energy & Fuels* 23, 539 (2009)
- [4] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12, 2448 (2000)
- [5] J.A. Melero, G.D. Stucky, R. van Grieken, G. Morales, *J. Mater. Chem.* 12, 1664 (2002)
- [6] M. Alvaro, A. Corma, D. Das, V. Fornés, H. García, *J. Catal.* 231, 48 (2005)
- [7] I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.* 193, 283 (2000)
- [8] S. Hamoudi, S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.* 59, 195 (2003)

## UTILIZACIÓN DE SOPORTES MICRO O MESOPOROSOS EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS EN CONTINUO EN AGUAS NATURALES

*A. E. Palomares, C. Franch, A. Corma, Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química UPV-CSIC, Avd. Naranjos, s/n, 46022, Valencia  
@: apalomar@iqn.upv.es*

### Introducción

Uno de los principales problemas relacionados con la contaminación del agua es la presencia de nitratos en ésta, debido principalmente al uso excesivo de abonos nitrogenados. Los nitratos son perjudiciales para la salud por lo que se ha fijado un nivel máximo de 50 mg/L en Europa. Sin embargo, en muchas zonas agrícolas y ganaderas la concentración de nitratos en las aguas es superior a este valor límite. Por tanto, se han tenido que desarrollar distintas técnicas para el tratamiento del agua contaminada por nitratos. Una técnica posible consiste en la eliminación catalítica de nitratos utilizando hidrógeno como reductor. Los estudios realizados indican que los catalizadores más activos se basan en una combinación de un metal noble (Pd o Pt) con otro metal (Sn, Cu o In) soportados normalmente sobre alúmina. [1-6]. Estos catalizadores dan buenos resultados al realizar reacciones en discontinuo utilizando agua sintética, aunque apenas hay estudios sobre los mismos trabajando en continuo con aguas de acuíferos y pozos.

En este trabajo se estudiarán las posibilidades de utilizar distintos materiales microporosos y mesoporosos, impregnados con Pd y Sn, para la reducción catalítica de nitratos, usando un reactor en continuo con aguas naturales.

### Experimental

Los catalizadores bimetálicos se sintetizaron impregnando a volumen de poro una disolución de los metales sobre distintos soportes. La impregnación se realizó en dos fases, en primer lugar se impregnó el soporte con una disolución de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Seguidamente el material se secó a 60°C durante 4 horas y posteriormente se calcinó a 500°C durante 1 hora. En una segunda fase, se impregnó el catalizador con una disolución de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que tras secarse se volvió a calcinar a 500°C durante 1 hora. Una vez calcinado el catalizador, se redujo en flujo de hidrógeno a 500°C durante 5 horas. Se utilizaron como soportes la alúmina, con un área superficial de 125 m<sup>2</sup>/g; la zeolita ZSM-5, que es un material microporoso, con una superficie de 383 m<sup>2</sup>/g y una relación Si/Al de 25; la MCM-41, que es un material mesoporoso de relación Si/Al de 30 con un área superficial de 779 m<sup>2</sup>/g; y la zeolita ITQ-2, de relación Si/Al de 25, con un área superficial de 626 m<sup>2</sup>/g. Las áreas externas de los materiales ZSM-5 y MCM-41 son de 65 y 177 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, mientras que la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la ITQ-2 poseían la misma área externa que superficial debido a la ausencia de microporos y mesoporos.

Los tests catalíticos se realizaron en un reactor continuo de tanque agitado de 1 litro. La cantidad de catalizador utilizada fue de 3 gramos, burbujeando una mezcla de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  al agua de reacción con una relación 1:1 y un flujo de 250 ml/min. El flujo de agua a tratar era de 5 ml/min y la concentración inicial de nitratos de 100 mg/l. Los experimentos tuvieron una duración de 8 horas.

## Resultados y discusión

En el presente trabajo se ha estudiado la relación entre la naturaleza del soporte del catalizador y los resultados de actividad y selectividad. En la figura 1, se observan los valores de conversión y selectividad para cada uno de los soportes utilizados: un material microporoso (ZSM-5), un material mesoporoso (MCM-41), una zeolita deslaminada (ITQ-2) y la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como referencia. Al comparar los resultados obtenidos con la ZSM-5 y la MCM-41, ambos con relación Si/Al parecida, se observa como la muestra Sn/Pd/MCM-41 presenta una mayor conversión que la Sn/Pd/ZSM-5. Eso podría explicarse teniendo en cuenta la gran diferencia de área superficial y externa que existe entre ambas y que haría que la Sn/Pd/MCM-41 tuviera los centros activos más accesibles, pues un aspecto muy importante en este tipo de reacciones es la existencia de problemas de transferencia de materia, que afectan a la actividad del catalizador [1, 4, 6]. Por otra parte, al comparar la Sn/Pd/MCM-41 con la Sn/Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  se observa que, aunque ambas presentan una conversión parecida, la selectividad a amonio de la Sn/Pd/MCM-41 es menor que la de la alúmina, lo que podría deberse a una diferencia en la distribución del Pd y el Sn en la superficie de cada material o a la mayor área superficial de ésta última. Al utilizar un material deslaminado, como es la zeolita Sn/Pd/ITQ-2, formada por láminas desordenadas, se observa cómo la actividad es muy parecida a la de la Sn/Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la Sn/Pd/MCM-41, siendo la selectividad a amonio un poco inferior a la de la Sn/Pd/MCM-41. La ITQ-2, al ser un material deslaminado, sería el que presentaría menos problemas de transferencia de materia, lo que sugeriría que la selectividad de esta reacción está también relacionada con la accesibilidad a los centros activos, siendo el material más selectivo a nitrógeno cuanto mayor sea dicha accesibilidad, como se observa que ocurre en el caso de la ITQ-2.

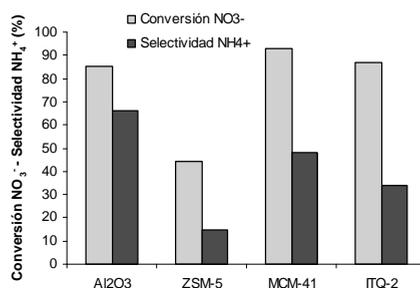


Figura 1.- Variación de la conversión a nitratos y la selectividad a amonio para los catalizadores de Pd-Sn sobre distintos soportes.

## Agradecimientos

C. Franch agradece al Centro Superior de Investigaciones Científicas la concesión de una beca predoctoral I3P.

## Referencias

- [1] Yoshinaga, Y., Akita, T., Mikami, I., Okuhara, T., *J. Catal.* 207, 37 (2002).
- [2] Barrabés, N., Just, J., Dafinov, J.E., Medina, F., Fierro, J.L.G., Sueiras, J.E., Salagre, P., Cesteros, Y., *App. Catal. B: Env.*, 62, 77 (2006).
- [3] Pintar, A., *Catal. Today*, 77, 451 (2003).
- [4] D'Arino, M., Pinna, F., Strukul, G., *App. Catal. B: Env.*, 53, 161 (2004).
- [5] Pintar, A., Batista, J., *App. Catal. B: Env.*, 63, 150 (2006).
- [6] Sá, J., Montero, J., Duncan, E., Anderson, J.A., *App. Catal. B: Env.*, 73, 98 (2007).

## EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN EN CATALIZADORES Pt/TiO<sub>2</sub> PARA LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CROTONALDEHÍDO

Javier Ruiz Martínez<sup>a</sup>, José Solla Gullón<sup>b</sup>, Ana López Cudero<sup>b</sup>, Antonio Sepúlveda Escribano<sup>a</sup>, Antonio Aldaz<sup>b</sup>, Francisco Rodríguez Reinoso<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Materiales Avanzados. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080 Alicante, España

<sup>b</sup>Instituto Universitario de Electroquímica. Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080 Alicante, España.

@:javier.ruiz@ua.es

### Introducción

Los catalizadores basados en platino son ampliamente utilizados en la industria química y petroquímica para reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, aromatización e hidrogenólisis [1, 2]. Una reacción que recibe mucha atención es la hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados para la formación del alcohol insaturado. La hidrogenación selectiva del enlace C=O con respecto al C=C no está favorecida termodinámicamente, ni tampoco cinéticamente con los catalizadores de hidrogenación tradicionales. Schawb y Schultes probaron que el comportamiento catalítico puede ser modificado por el soporte [3]. Más tarde, Tauster y colaboradores introdujeron el término de “interacción fuerte metal-soporte” (SMSI) para denominar la modificación de la capacidad de adsorción de metales de los grupos 8, 9 y 10, soportados en óxidos parcialmente reducibles como puede ser el TiO<sub>2</sub>, después de ser sometidos a tratamientos de reducción a alta temperatura (unos 773 K) [4,5].

Otras rutas para modificar el comportamiento catalítico de los catalizadores en este tipo de reacciones pueden ser la adición de una segunda especie metálica más electropositiva que el metal noble, como Sn o Zn, y la modificación del tamaño de las partículas metálicas. En estudios previos se recoge que la influencia del tamaño de partícula en la actividad y selectividad hacia el alcohol crotonílico aumenta en general con el tamaño de las partículas metálicas. Este efecto parece estar relacionado con la fracción de átomos expuestos en caras más compactas, como la (111), que son las más comunes en grandes partículas. La adsorción de crotonaldehído en este tipo de caras suele ser a través del enlace carbonilo, lo que favorece su hidrogenación.

El objetivo de este trabajo ha sido el estudio de la hidrogenación de crotonaldehído en catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> con diferentes tamaños de partícula de platino. También se estudió cómo se afecta la interacción fuerte metal-soporte generado mediante tratamientos de reducción en hidrógeno con el tamaño de las partículas metálicas.

### Experimental

Se prepararon tres catalizadores de platino por diferentes métodos (impregnación, método del citrato y microemulsión) utilizando una titania comercial (P-25, Degussa) y H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> como precursor de platino. Los catalizadores se caracterizaron por XPS, TEM, quimisorción de CO,

microcalorimetría de adsorción de CO y la hidrogenación en fase gas de crotonaldehído.

## Resultados

Como se puede observar en las micrografías de TEM (Figura 1), la distribución de tamaños de partícula depende en gran medida del método de preparación. Mediante el método de impregnación se han conseguido las partículas con menor tamaño (alrededor de 1,6 nm) y con una distribución muy homogénea. Por el método del citrato también se ha obtenido una distribución de tamaño de partícula muy homogéneo, aunque el tamaño de partícula medio es mayor (3 nm). Por último, por el método de microemulsión se han obtenido las partículas más grandes y con una mayor heterogeneidad en cuanto a tamaños.

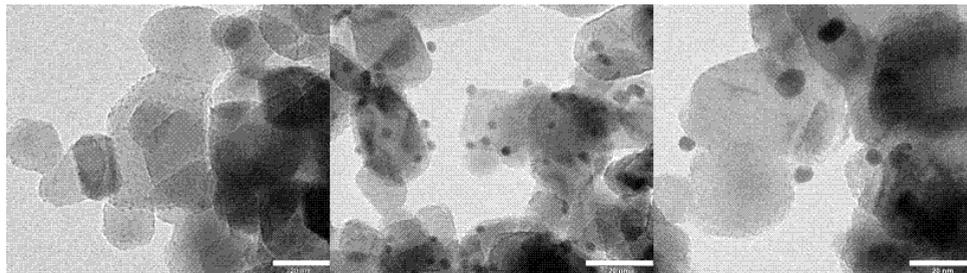


Figura 1. Micrografías de TEM de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> preparados por (de izquierda a derecha) impregnación, método del citrato y microemulsión

Cuando los catalizadores se probaron en la hidrogenación en fase vapor de crotonaldehído, se obtuvo una disminución en la actividad catalítica cuando se aumentaba el tamaño de partícula. Con respecto a la selectividad hacia el alcohol crotilico, tras reducir los catalizadores a 473 K el más selectivo fue el catalizador con un menor tamaño de partícula (preparado por impregnación), los otros dos presentaron muy poca o prácticamente nula selectividad. Al reducir los catalizadores a 773 K, la selectividad disminuyó ligeramente para el catalizador preparado por impregnación. Sin embargo, para los otros dos catalizadores se produjo un drástico incremento en la selectividad, llegando a pasar en el caso del catalizador preparado por el método del citrato de prácticamente nula cuando se redujo a 473 K al 60 % tras reducción a alta temperatura.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (proyectos NAN2002-09267-CO3-03 and MAT2007-2007-61734) y a la red de excelencia InsidePores. European Commission Contract No. NMP3-CT2004-500895.

## Referencias

- [1] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992.
- [2] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2<sup>nd</sup> Ed., McGraw-Hill, New York, 1991.
- [3] G. M. Schwab, H. Schultes, *Phys. Chem. Abt. B* 9, 265, (1930).
- [4] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, 170, (1978).
- [5] S. J. Tauster, S. C. Fung, *J. Catal.*, 29, (1991)

## CATALIZADORES PT/TIO<sub>2</sub> EN APLICACIONES TERAPEUTICAS

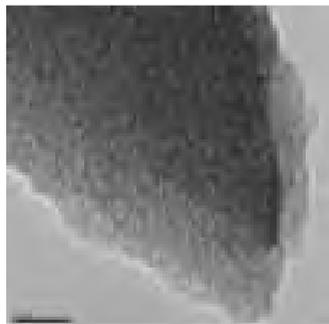
*A. Martínez-Ferre<sup>1</sup>, D. Pastor<sup>1</sup>, M.C. Viso-León<sup>1</sup>, S. Martínez<sup>1</sup>, M. Alvarez<sup>2</sup>, T. López<sup>2</sup>, J. Silvestre-Albero<sup>3,\*</sup>, F. Rodríguez-Reinoso<sup>3</sup>, <sup>1</sup>Experimental Embryology Laboratory, Instituto de Neurociencias, UMH-CSIC, E-03550, San Juan-Alicante, España, <sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Health Department, Calzada del Hueso 1100, México DF 04960, México, <sup>3</sup>Laboratorio de Materiales Avanzados, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, España*  
*@: joaquin.silvestre@ua.es*

### Introducción

Desde que Feynman en 1959 advirtiera de las grandes posibilidades de la nanotecnología, se han desarrollado numerosos proyectos orientados a estudiar su aplicación en medicina, sobre todo en investigación del cáncer, donde en la actualidad el 10% de los compuestos utilizados proviene de distintas nanotecnologías aplicadas a la liberación de fármacos. El uso de la nanotecnología en este campo permite la administración más eficaz de fármacos, con dosis más altas y localizadas, además de la reducción de los efectos secundarios que actualmente provocan la quimio y la radioterapia. En concreto, el desarrollo de dispositivos nanométricos (dendrimeros, micelas cubiertas de silicio, nanopartículas cerámicas, etc.) como transportadores/liberadores de esos fármacos constituye uno de los avances más significativos en los últimos años para la terapia anti-cancerígena [1-3]. El tamaño subnanométrico de estos dispositivos favorece su entrada en la célula por endocitosis y/o fagocitosis. Una ventaja destacable de las nanopartículas cerámicas es el carácter hidrofílico de su superficie, el cual favorece que no sean reconocidas por el sistema reticuloendotelial al tiempo que su estabilidad impide su degradación en el torrente sanguíneo. Además, el adecuado diseño del proceso de síntesis de las nanopartículas permite modificar tanto la superficie específica como la distribución de tamaño de poro y las propiedades ácido-base para adecuarlas al grado de especificidad de una aplicación concreta. Estas características cambian de manera radical la forma de diagnosticar, tratar y prevenir el cáncer [3].

Las células madre embrionarias representan una vía de estudio aplicable a diversas enfermedades [4], aunque debido a sus características (habilidad para autorrenovarse y diferenciarse en distintos tipos celulares especializados) su uso puede suponer problemas derivados de la generación de tumores. Los tumores causados por las células madre embrionarias tiene un desarrollo rápido y están formados por derivados de las tres capas germinales, ectodermo, endodermo y mesodermo. En base a estas premisas, en este trabajo se plantea como objetivo el estudio del efecto que ejercen catalizadores de Pt soportados en nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre el desarrollo de tumores causados por células madre embrionarias en el sistema nervioso central de ratones.

Para este estudio se ha preparado un catalizador  $\text{Pt}(\text{AcAc})_2/\text{TiO}_2$  empleando el método sol-gel. El catalizador fue preparado para albergar una carga de especie activa (Pt) del 2 % en peso. Los estudios de caracterización mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) confirman la presencia de una sola banda a una energía de ligadura 72.8 eV, atribuida a Pt oxidado



**Figura 1.** Fotografía de TEM correspondiente al catalizador  $\text{Pt}(\text{AcAc})_2/\text{TiO}_2$ .

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión (Figura 1) demuestran que el soporte de óxido de titanio es totalmente amorfo. Adicionalmente, la imposibilidad de observar nanopartículas de Pt en las imágenes de TEM corrobora la presencia de Pt oxidado, en coherencia con los resultados de XPS.

Una vez completada la caracterización, el catalizador  $\text{Pt}(\text{AcAc})_2/\text{TiO}_2$  ha sido estudiado en ratones mdg/ocd no sintomáticos (ratones con una enfermedad neurodegenerativa similar a la ELA esporádica en humanos). En concreto se han hecho 3 grupos distintos de experimentos. En un primer grupo de experimentos se transplantaron células madre embrionarias en la médula espinal de los ratones (individuos control). En un segundo grupo se transplantaron las células madre embrionarias junto con las nanopartículas de catalizador y, por último, se realizó un último grupo de experimentos en los cuales se transplantaron las células madre, se esperó a que el tumor se desarrollara durante 7 días y, posteriormente, se introdujeron las nanopartículas. Todos los ratones pertenecientes a los tres grupos anteriormente citados fueron sacrificados a los 10 días del trasplante para procesar sus tejidos. Las observaciones visuales demuestran la ausencia de efectos secundarios y, en concreto, la ausencia de parálisis en las extremidades inferiores (debido al desarrollo de tumores) en aquellos ratones inyectados con nanopartículas de  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ . Actualmente, se están llevando a cabo estudios sobre los mecanismos por los cuales las nanopartículas actúan sobre las células madre embrionarias, ya que el control de los mecanismos tumorales sería de gran interés en la aplicación de nuevas terapias contra diversos tipos de cáncer y en terapias regenerativas en las que la aparición de tumores supone una limitación en este tipo de tratamientos.

#### Referencias

- [1] S.K. Sahoo, S. Parveen, J.J. Panda; *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3, 20 (2007).
- [2] I. Brigger, C. Dubernet, P. Couvreur; *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54, 631 (2002).
- [3] T. López, S. Recillas, P. Guevara, J. Sotelo, M. Alvarez, J.A. Odriozola; *Acta Biomaterialia*, 4, 2037 (2008).
- [4] E.M. Horwitz; *Archives of Medical Research*, 34, 600 (2003).

## DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE METANO POR MEDIO DE SISTEMAS BASADOS EN COBALTO. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS

*V. A. de la Peña O'Shea, P. Jana, D. Serrano,  
IMDEA Energía, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid  
@: victor.delapenya@imdea.org*

### Introducción

Debido al gran desarrollo tecnológico e industrial en el que la sociedad actual está envuelta, el consumo energético previsto para los próximos años supera con creces las reservas fósiles naturales. Por esta razón, uno de los principales problemas asociados, a este desarrollo, es la previsión de agotamiento de algunos de estos recursos basados en combustibles fósiles, si se mantiene el nivel de consumo energético dependiente de estos recursos. Por otra parte, dentro de este panorama tecnológico y energético mundial, la demanda de combustibles fósiles se ha incrementado de una manera tan desmesurada que está provocando, además, enormes daños medioambientales.

Por estas razones, uno de los mayores retos a los que debemos enfrentarnos es al desarrollo de nuevas tecnologías que permitan hacer frente a estas necesidades energéticas y promuevan un desarrollo sostenible. En este sentido, el hidrógeno se postula como un vector energético de gran potencial de aplicación e impacto tanto en el ámbito del transporte, como en el del almacenamiento de energía para aplicaciones estacionarias [1]. La combustión del hidrógeno es un proceso limpio da lugar a la formación de agua como único producto. La energía liberada se puede aprovechar directamente o se puede transformar en electricidad mediante una pila de combustible o motores de combustión de alta eficiencia.

En la actualidad el hidrógeno se produce principalmente por medio del proceso de reformado de metano. El gran problema de este proceso es la gran cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> que se producen, estimándose en 13.7 Kg CO<sub>2</sub>/Kg de H<sub>2</sub> producido [2]. Una de las alternativas más prometedoras, en la que se están realizando grandes avances en los últimos tiempos, es la producción de hidrógeno por medio de la descomposición catalítica de metano. Éste es un proceso no sólo de interés energético sino también medioambiental ya que se produce hidrógeno libre de emisiones de CO<sub>x</sub> [3, 4].



El objetivo de este trabajo es el desarrollo de catalizadores basados en cobalto que sean activos en la descomposición catalítica de metano. El uso de este tipo de sistemas metálicos permitirá la recuperación de la fase activa por medio de métodos magnéticos.

### Resultados y Discusión

Con el fin de estudiar cómo afectan las condiciones de síntesis a las propiedades morfológicas y estructurales de los sistemas propuestos para este estudio, se han sintetizado una serie de óxidos de cobalto por medio de metodología sol-gel utilizando como agente precipitante la urea. Estos sistemas han sido preparados variando tanto la relación Co:Urea como la temperatura de gelificación. Los

precipitados obtenidos se secaron a 80° C durante 15 horas y posteriormente se calcinaron a 400° C durante 4 horas. Los materiales se caracterizaron mediante diferentes técnicas. Los ensayos catalíticos en la reacción descomposición catalítica de metano, se llevaron a cabo en una termobalanza. En estas medidas de actividad se utilizó una mezcla CH<sub>4</sub>:Ar = 1:10. El comportamiento catalítico se analizó en un rango de temperatura hasta 1000° C. Por otra parte, se han realizado modificaciones en la temperatura de reacción, tiempo, caudal de alimentación y metodologías de activación.

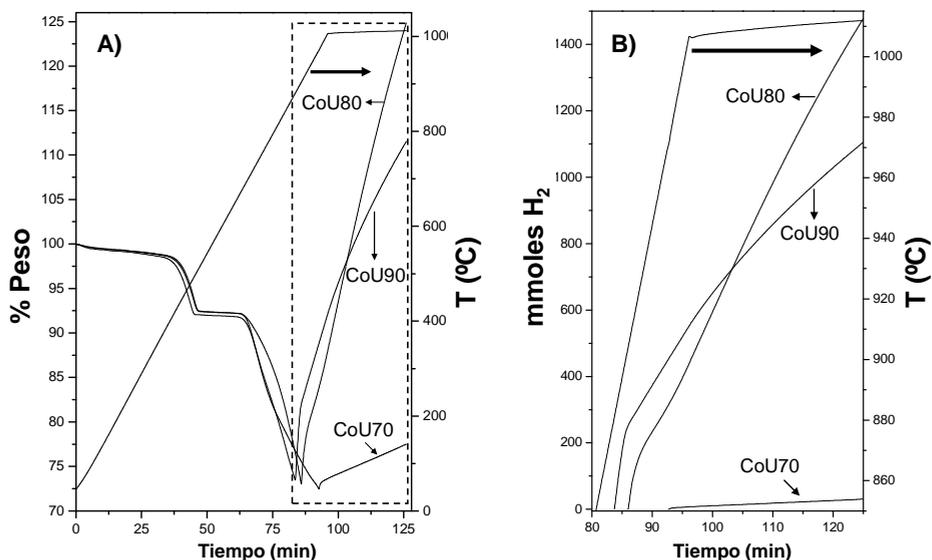


Figura 1.- A) Perfil termogravimétrico en condiciones de reacción y B) detalle de la producción de hidrógeno de los sistemas preparados.

En la figura 1A se presentan los perfiles termogravimétricos de tres muestras preparadas por el método descrito anteriormente en las que se ha variado las temperaturas de gelificación. En todos los casos se observan las pérdidas de peso debidas a la reducción de los óxidos de cobalto precursores. En la figura 1B se muestra la producción de H<sub>2</sub> en cada uno de los casos. Para la muestra CoU70 se observa una baja producción de H<sub>2</sub>. En el caso de las muestras CoU80 y CoU90 ambas comienzan con similar velocidad de reacción pero la muestra CoU90 alcanza un mayor rendimiento. Estas diferencias en el comportamiento catalítico son debidas a la morfología nanoestructurada y la mayor área superficial del catalizador CoU80.

#### Agradecimientos

VAPO agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación, la financiación aportada a través del programa Ramón y Cajal.

#### Referencias

- [1] "Socio-economics aspects of the hydrogen economy development" European Commission-EUR 20668 EN-2003.
- [2] P. Spath, M. Mann; NREL/IP-570-27637, NREL, 2000. Technical Report
- [3] N. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy* 18, 211(1993).
- [4] M. Steinberg, *Int. J. Hydrogen Energy* 24, 771 (1990).

## **EFFECTO DEL Pt EN LA ESTABILIDAD DE CATALIZADORES SOPORTADOS CONTENIENDO NÍQUEL PARA EL REFORMADO SECO DE METANO**

*M. García-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia y L.J. Alemany  
Departamento de Ingeniería Química. Unidad Asociada ICP-CSIC. Facultad de Ciencias  
Campus Universitario de Teatinos Universidad de Málaga, 29071-Málaga @: huijo@uma.es*

### **Introducción**

Los catalizadores conteniendo Ni soportado (principalmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{SiO}_2$ ) son los más empleados en procesos de reformado, debido a su bajo costo y disponibilidad. Las condiciones de operación provocan una rápida desactivación por la formación de depósitos de carbón, lo que hace que se continúen los estudios para desarrollar catalizadores que sean resistentes a la formación de carbón y que sean más efectivos y estables. El objetivo de la presente contribución es estudiar la estabilidad de catalizadores bimetalicos de Pt-Ni, soportados en una alúmina nanoestructurada, para el reformado seco de metano.

### **Experimental**

Se preparó una serie de catalizadores con base Ni y empleando diferentes cargas de Pt [ $0-0,4 \text{ at/nm}^2$ ] soportados en una  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sintética con estructura nanofibrosa estable ( $A_{\text{BEI}}=300 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $V_{\text{P}}$  superior a  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Los sistemas monometálicos fueron también preparados a efectos comparativos. Se sintetizaron mediante impregnación empleando diamindinitroplatino y/o nitrato de níquel como precursores. Los catalizadores, antes y después de reacción, fueron caracterizados mediante métodos convencionales (DRX, TEM, XPS, FTIR y análisis elemental).

Las pruebas de reactividad y estabilidad fueron realizadas en un reactor de lecho fijo, en régimen isoterma a presión atmosférica y sin control difusional. La razón de alimentación fue la estequiométrica ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) y diluida en He (20/20/60); los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases en línea.

### **Resultados y Discusión**

En la Tabla 1 se presentan los valores registrados de energía de ligadura (BE, eV) para  $\text{Ni}_{2\text{p}}$  en los catalizadores antes y después de reacción. Se observó que, en los catalizadores bimetalicos (Pt-Ni), la incorporación de platino en la formulación favorece la estabilización de especies NiO y de  $\text{Ni}^0$  en los catalizadores frescos y en los usados, respectivamente. Además, la razón  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$  en los catalizadores postreacción aumenta con el contenido de Pt. Por otro lado, el tamaño medio de partícula de  $\text{Ni}^0$ , calculado mediante la ecuación de Scherrer (Tabla 2), está en concordancia con los valores registrados mediante TEM. Donde éste disminuyó cuando el contenido de Pt aumenta, lo que sugiere que el tamaño de las partículas de Ni está relacionado con la carga de Pt.

Las pruebas de reactividad y estabilidad mostraron que la presencia de Pt mejora los valores de conversión e inhibe la formación de carbón. En la Figura 1 se presenta la selectividad en términos de razón  $\text{H}_2/\text{CO}$  con el tiempo de reacción a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; observándose que el catalizador monometálico

(4Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sufre una considerable desactivación, con formación de especies no activas (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y disminución tanto de los valores de conversión como de selectividad. Mientras que para los catalizadores bimetalicos (PtNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) no se registran cambios significativos en los valores de selectividad (H<sub>2</sub>/CO=0,68) y que únicamente después de 24 horas de operación de forma continuada se detecta cierta desviación en los valores de conversión de metano que no supera el 5%.

Tabla 1. Energías de ligadura (eV) y población relativa de especies de Ni para los catalizadores antes (A.R.) y después de reacción (D.R.)

Catalizador	Ni 2p <sub>3/2</sub>	
	A.R.	D.R.
4Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	855,3 (32) <sup>a</sup>	853,6 (15) <sup>c</sup>
	856,1 (68) <sup>b</sup>	856,7 (85)
0,04Pt4Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	855,2 (34)	853,6 (21)
	856,4 (66)	856,0 (79)
0,4Pt4Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	855,2 (38)	853,5 (40)
	856,5 (62)	855,8 (60)

<sup>a</sup> NiO, <sup>b</sup> NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, <sup>c</sup> Ni<sup>0</sup>

Tabla 2. Tamaño medio de Ni<sup>0</sup> estimado mediante la ecuación de Scherrer

Catalizador	D <sub>PtNi</sub> (nm)
4Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23
0,04Pt4Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
0,4Pt4Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7

Los resultados apuntan que, incluso con la incorporación de pequeñas cargas de Pt (0,04 at/nm<sup>2</sup> equivalente a un 0,4% en peso) en catalizadores soportados basados en Ni, se consiguen valores de conversión y razones H<sub>2</sub>/CO próximos a los de equilibrio y no se detecta pérdida apreciable de actividad.

Las características superficiales de la alúmina nanoestructurada empleada como soporte, mejora la dispersión y la estabilización de las especies superficiales de níquel, favorecidas por la incorporación de platino; mejorando sensiblemente el comportamiento de los catalizadores.

## Conclusión

La incorporación de Pt en catalizadores de Ni soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorece la dispersión, la reducibilidad y la estabilidad del Ni por efecto cooperativo entre los centros metálicos, inhibiendo la formación de carbón y la sinterización de las especies superficiales.

## Agradecimientos

MGD al MEC por la Beca pre-Doctoral y al soporte económico del proyecto ENE2007-67926-C02-02/ALT

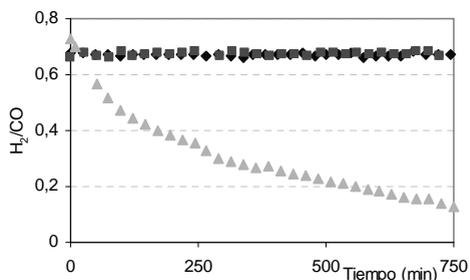


Figura 1. Evolución de H<sub>2</sub>/CO a 700°C (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/He) ▲ 4Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ◆ 0,04Pt4Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ■ 0,4Pt4Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## CATALIZADORES NSR-MEJORADOS PARA LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO<sub>x</sub> y SOOT

I.S. Pieta, M. García-Diéguez, M.C. Herrera, M.A. Larrubia y L.J. Alemany  
Departamento de Ingeniería Química. Unidad Asociada ICP-CSIC. Facultad de Ciencias  
Campus Universitario de Teatinos Universidad de Málaga, 29071-Málaga (a): [huijo@uma.es](mailto:huijo@uma.es)

### Introducción

El proceso NSR (DPNR, *Diesel Particle NOx Reduction*) es una tecnología que permite el control de emisiones en vehículos, que equipan motorizaciones diesel, a través de un proceso catalítico que opera de forma alternada en condiciones oxidantes y reductoras en forma cíclica. Los catalizadores involucrados están bajo investigación para mejorar su eficiencia y estabilidad. En esta contribución se informa del estudio de catalizadores NSR basados en Ba y K, conteniendo un tercer componente en la formulación (Sn), y su comportamiento en la eliminación simultánea de NO<sub>x</sub> y soot (DeNO<sub>x</sub>-DeSoot).

### Experimental

Se presentan los resultados correspondientes a dos series de catalizadores tipo NSR-mejorados [0.4Pt-4Ba, 0.4Pt-0.04Sn-4Ba, 0.4Pt-16K y 0.4Pt-0.04Sn-16K] preparados por impregnación empleando una  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sasol, Puralox) comercial como soporte. Dinitro-diamin-platino, SnCl<sub>4</sub> y acetato de bario o potasio fueron los precursores utilizados. Durante la preparación y entre cada etapa de impregnación los materiales fueron secados y posteriormente calcinados a 648 K durante 3h. Finalmente y después de la última se activaron en aire a 798 K al menos 5h. Todos los catalizadores fueron caracterizados mediante TEM, DRX, XPS e FTIR. Los sistemas catalizador-soot (PrintexU-Degussa) se simularon mezclando ambos componentes en presencia de una mínima cantidad de agua (*loose contact*). El comportamiento de los catalizadores frente a la capacidad de eliminación de partículas se evaluó mediante combustión asistida en régimen no isoterma en presencia de O<sub>2</sub>- y NO+O<sub>2</sub>. La actividad DeNO<sub>x</sub> se analizó en régimen transitorio cíclico mediante TRM, (*Transient Response Method*) empleando una alimentación de 1000 ppm de NO+O<sub>2</sub> (3%) para la etapa de almacenamiento y una corriente conteniendo 2000 ppm de H<sub>2</sub> en He para la etapa de regeneración; con un flujo total de 100 ml min<sup>-1</sup> y condiciones similares para el estudio *in situ* mediante DRIFT-MS.

### Resultados y Discusión

El estado de oxidación, además de la población de especies superficiales y tamaño de partícula, del platino es un punto crítico consecuencia de la doble funcionalidad que debe desempeñar el metal noble; tanto para el almacenamiento oxidativo como en la eliminación de partículas por combustión durante la etapa pobre de combustible. Así la estabilización de la especie Pt<sup>0</sup> por la presencia del elemento alcalino(-térreo) se establece a través de una mejor cooperación entre los metales para el catalizador conteniendo Pt-Ba.

En la Figura 1 se presentan los perfiles registrados para CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la oxidación asistida en presencia de NO+O<sub>2</sub>. Para todos los catalizadores se ha registrado que la presencia de NO favorece la

eliminación de soot vía combustión; además de una considerable mejora en la actividad para el sistema conteniendo K en la formulación. Se ha podido comprobar que la presencia de estaño en la formulación de los catalizadores con Ba disminuye la temperatura de ignición del soot. Sin embargo, la temperatura de ignición para aquellos catalizadores con K es inferior ( $\approx 100$  K) lo que sugiere diferencias de contacto entre el soot y el catalizador. Además, la mejora del estaño parecería estar relacionada con la inhibición de residuos de hidrocarburos altamente hidrogenados y/o parcialmente oxidados sobre sitios activos de Pt cuando se emplean otros agentes reductores distintos del hidrógeno.

De los datos TRM y DRIFT-MS se puede extraer que los sistemas Pt-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  como Pt-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  son activos en la eliminación simultánea de NOx y partículas ( $\text{PM}_{10}$ -soot) en condiciones cíclicas. Durante la etapa de almacenamiento la capacidad de retención se modifica por la presencia de soot, sin embargo la proporción relativa de NOx retenidos es comparable con la registrada para catalizadores libres de soot. Los catalizadores con base potasio resultan aparentemente más eficaces en la eliminación de soot asociado a las características químicas de este elemento; sin embargo se detecta una menor capacidad oxidante (NO a  $\text{NO}_2$ ) y que la regeneración del catalizador no es completa.

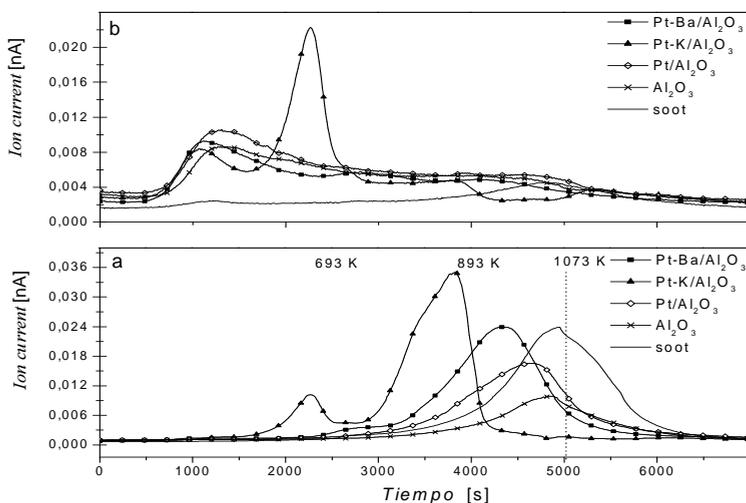


Figura 1. Evolución temporal de  $\text{CO}_2$  (a) y  $\text{H}_2\text{O}$  (b) en la oxidación de soot en presencia de NOx

## Conclusión

La presencia de Sn en los catalizadores conteniendo Ba desplaza la ignición del soot a una región de temperaturas más baja y durante la oxidación previene el encapsulamiento de los sitios activos de Pt y evita la formación de coque. Tanto la capacidad de oxidación como la de acumulación parecen no estar influenciadas por la presencia de estaño.

## Agradecimientos

ISP al MEC por la Beca pre-Doctoral y al soporte económico del proyecto CTQ2006-0978.

## ESTUDIO DRIFTS-MS OPERANDO DE TPR DE $^{12}\text{CO}$ Y $^{13}\text{CO}$ SOBRE UN CATALIZADOR DE COBRE SOPORTADO EN CERIA

*Antonio López Cámara, Parthasarathi Bera, Aitor Hornés, Arturo Martínez-Arias. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2, Campus de Cantoblanco. 28049 Madrid.  
@: [alcamara@icp.csic.es](mailto:alcamara@icp.csic.es)*

### Introducción

Los catalizadores de óxido de cobre soportado sobre óxido de cerio han mostrado ser activos en diversas reacciones en las que participa el CO, tales como oxidación preferencial de CO (CO-PROX), reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) u oxidación de CO, siendo además muy interesantes desde un punto de vista económico en comparación con catalizadores basados en metales nobles típicamente empleados para estos procesos.<sup>[1, 2, 3]</sup> A este respecto, es importante estudiar la naturaleza de la interacción entre CO y CuO/CeO<sub>2</sub> y uno de los métodos más ampliamente empleados para este propósito es la reducción a temperatura programada (TPR) usando CO como agente reductor.<sup>[4]</sup> Hay, sin embargo, dudas respecto a la interpretación de los procesos redox responsables de los perfiles observados durante experimentos clásicos de CO-TPR sobre esta clase de catalizadores debido a la posibilidad de que se den, junto a los procesos de reducción del catalizador, otras reacciones como la WGS o incluso la desproporción de CO (reacción de Boudouard).

Con el objetivo de conseguir una información más precisa a este respecto, en base principalmente al análisis de la evolución de carbonilos y carbonatos en el curso de los experimentos de TPR, se ha usado una celda de infrarrojos de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) como reactor, tomándose simultáneamente los correspondientes espectros, y analizándose paralelamente los gases de salida mediante espectrometría de masas (MS). Se han comparado experimentos de  $^{13}\text{CO}$ -TPR con los de  $^{12}\text{CO}$  para conseguir un análisis completo de las especies formadas durante los ensayos; además se realizaron experimentos complementarios de oxidación a temperatura programada (TPO) subsiguientes al ensayo  $^{13}\text{CO}$ -TPR y también se llevaron a cabo tests de estabilidad de carbonilos y carbonatos mediante desorción a temperatura programada (TPD).

### Experimental

El soporte de CeO<sub>2</sub> se preparó mediante método de microemulsiones,<sup>[1, 2]</sup> calcinándose finalmente en aire a 500 °C y dando lugar a CeO<sub>2</sub> nanoestructurado.<sup>[1]</sup> El catalizador de CuO soportado se preparó por impregnación húmeda del soporte usando una disolución acuosa de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. El material resultante se secó durante la noche a 110 °C y se calcinó a 500 °C en aire durante 2 h, dando lugar a un catalizador con  $S_{\text{BET}} = 107 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Previo al comienzo de los experimentos de TPR, las muestras fueron calcinadas bajo 20 % O<sub>2</sub>/He a 500 °C durante 1 h. El TPR se llevó a cabo con corrientes de 5 % CO/He en un flujo total de 50 ml min<sup>-1</sup> usando una rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Tras el ensayo CO-TPR, las muestras se enfriaron bajo He a temperatura ambiente (TA) tras lo que se realizaron ensayos de TPD introduciendo de nuevo CO a temperatura ambiente para después desgasificar bajo He con una rampa de 5 °C min<sup>-1</sup>. Los experimentos de TPO subsiguientes a ensayos CO-TPR se llevaron a cabo bajo 5 % O<sub>2</sub>/He.

## Análisis y Discusión

El espectro DRIFTS de la zona intermedia, donde se detectan las especies carbonilo, muestra principalmente dos contribuciones. La primera, a  $2175\text{ cm}^{-1}$ , atribuible a CO adsorbido sobre  $\text{Ce}^{4+}$  insaturado y observada a partir de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , muestra un cierto desplazamiento al azul conforme aumenta la temperatura y presenta un desplazamiento isotópico de 1,027 en la banda correspondiente a  $^{13}\text{CO}$ , algo superior al esperado (1,023). Ambos hechos pueden relacionarse con efectos electrónicos como consecuencia de pequeñas diferencias en el grado de hidroxilación de los catalizadores.

En segundo lugar se observa una banda pronunciada a  $2109\text{ cm}^{-1}$ , ya a TA, asignada a carbonilos adsorbidos sobre especies de cobre, lo que se confirma al observar el espectro de  $^{13}\text{CO}$ , donde aparecen dos bandas debido a la presencia de  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  y  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  (en menor proporción), a  $2063$  y  $2013\text{ cm}^{-1}$  respectivamente y cuyos desplazamientos isotópicos, 1,023 y 1,049 respectivamente, concuerdan con lo esperado. Esta banda se asigna a especies  $\text{Cu}^+-\text{CO}$ , a pesar de que presenta una frecuencia relativamente baja (en rango atribuible a  $\text{Cu}^0-\text{CO}$ ), en base a la alta estabilidad térmica de éstas frente a flujo de inerte, permaneciendo inalteradas a TA y no desapareciendo hasta los  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Analizando más detenidamente esta banda principal se observa que no puede ser totalmente ajustada mediante una única contribución, siendo necesarias componentes menores a  $2094$  y  $2050\text{ cm}^{-1}$  para  $^{12}\text{CO}$  y  $^{13}\text{CO}$  respectivamente, también asignadas a especies  $\text{Cu}^+-\text{CO}$  (en base a su estabilidad), que es además la única observada en los primeros momentos tras el contacto del CO con el catalizador y que va perdiendo intensidad relativa frente a la banda a mayor número de onda conforme aumenta la saturación. En cuanto a la posible contribución de una transición electrónica prohibida ( $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ) debida a  $\text{Ce}^{3+}$  a frecuencias aproximadas de  $2120\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[5,6]</sup> que solaparía con las bandas principales de los espectros de  $^{12}\text{CO}$ , se observa que en el caso de  $^{13}\text{CO}$ , la cola de alta frecuencia de la banda principal no puede ajustarse completamente sólo con las contribuciones antes mencionadas, aunque sí se considera una pequeña banda a  $2109\text{ cm}^{-1}$ , procedente del 1% de  $^{12}\text{CO}$  presente en la corriente de  $^{13}\text{CO}$ , se consigue un buen ajuste, por lo que no se hallan evidencias de la banda de  $\text{Ce}^{3+}$ .

En cuanto a al evolución de los gases de salida analizada por MS, es de resaltar un importante consumo de CO sin producción de  $\text{CO}_2$  tras el contacto inicial a temperatura ambiente, que se relaciona con un proceso redox donde el cobre se reduce a  $\text{Cu}^+$  y se produce  $\text{CO}_2$  que se almacena en forma de carbonatos. Una vez comenzada la rampa se observan dos picos,  $\alpha$  y  $\beta$ , de consumo de CO y producción de  $\text{CO}_2$  a baja temperatura,  $150$  y  $225\text{ }^\circ\text{C}$ , correspondientes a diferentes fases dispersas de  $\text{CuO}$ , y un pico a  $325\text{ }^\circ\text{C}$  coincidiendo con la producción de  $\text{H}_2$ , lo que indica la reacción de WGS al interaccionar el CO con grupos hidroxilo superficiales, existiendo también la posibilidad de que se produzcan otras reacciones como la de Boudouard,<sup>[3]</sup> que puede promoverse a alta temperatura. El análisis mediante MS en un experimento de TPO tras  $^{13}\text{CO}$ -TPR revela una evolución similar de las señales de  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  y de  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , lo que implicaría que el  $\text{CO}_2$  producido proviene básicamente de carbonatos y que la formación de depósitos de carbono durante el ensayo CO-TPR es sólo residual.

## Referencias

- [1] D. Gamarra, G. Munuera, A. B. Hungria, M. Fernández-García, J. C. Conesa, P. A. Midgley, X. Q. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez y A. Martínez-Arias. *J. Phys. Chem. C* 111, 11026 (2007).
- [2] D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García y A. Martínez-Arias. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 12064 (2007).
- [3] X. Wang, J. A. Rodríguez, J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias y M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B* 110, 428 (2006).
- [4] M.-F. Luo, Y.-P. Song, J.-Q. Lu, X.-Y. Wang y Z.-Y. Pu. *J. Phys. Chem. C* 111, 12686 (2007).
- [5] C. Binet, A. Badri y J.-C. Lavalley. *J. Phys. Chem.* 98, 6392 (1994).
- [6] H. Daly, J. Ni, J. D. Thompsett y F. C. Meunier. *J. Catal.* 254, 238 (2008).

## AMONOXIDACIÓN DE ETANO Y PROPANO SOBRE CATALIZADORES DE SbVNB SOPORTADOS EN $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Elizabeth Rojas<sup>a</sup>, M. Olga Guerrero-Pérez<sup>b</sup>, Miguel A. Bañares<sup>a</sup>.*

*<sup>a</sup>Laboratorio de Espectroscopia Catalítica, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica; CSIC; Marie Curie 2; E-29049-Madrid (Spain); <sup>b</sup>Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Málaga; E-29071-Málaga (Spain); banares@icp.csic.es*

### Introducción

En los últimos años ha crecido el interés en el desarrollo de procesos industriales en la producción de intermedios químicos a partir de alcanos ligeros. Entre estos procesos, la amonoxidación selectiva de alcanos hacia el correspondiente nitrilo es de primordial importancia, debido a las muchas aplicaciones como intermedios químicos que estos compuestos poseen. En este trabajo se estudió el sistema catalítico basado en óxidos de Sb, V y Nb durante la amonoxidación tanto de etano como de propano.

### Experimental

Los catalizadores Sb-V-Nb-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prepararon disolviendo una cantidad requerida de acetato de antimonio (Aldrich) en ácido tartárico (0.3 M), a esta disolución se adiciona el metavanadato de amonio (Sigma), complejo de Niobio (Niobium Products) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SASOL Puralox). La disolución fue secada en rotavapor a 80°C. El sólido resultante se seca a 100 °C durante 24 h y se calcina a 400 °C durante 4h con aire estático.

### Resultados y Discusiones

En la Figura 1 se muestran los resultados de DRX y de espectroscopia Raman de los catalizadores. Se observa en todos los catalizadores los picos de difracción característicos del soporte de alúmina junto a los picos de la fase VSbO<sub>4</sub> cuando el recubrimiento (Sb+V+Nb) supera el límite de dispersión. Los espectros Raman de los catalizadores con bajo recubrimiento muestran una banda ancha hacia 900 cm<sup>-1</sup>, mientras los catalizadores con mayores recubrimientos presentan una banda amplia centrada a 800 cm<sup>-1</sup> asignada esta última a la fase SbVO<sub>4</sub> [1], en línea con los resultados de DRX.

En la Figura 2 se muestran los resultados de actividad de la amonoxidación de propano y etano. Estos catalizadores mostraron ser muy activos en la amonoxidación de propano a acrilonitrilo con rendimientos a acrilonitrilo cercanos al 65% para el catalizador 1.5Sb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>Nb/Al, resultados superiores a los publicados para el sistema basado en vanadio y antimonio [1,2]. Sin embargo, estos catalizadores no son activos durante la amonoxidación de etano a acetonitrilo, obteniéndose etileno como producto principal. La fase rutilo VSbO<sub>4</sub> activa en la transformación del intermedio propileno en acrilonitrilo [2], no parece, sin embargo, activa en la incorporación del nitrógeno a partir de etano.

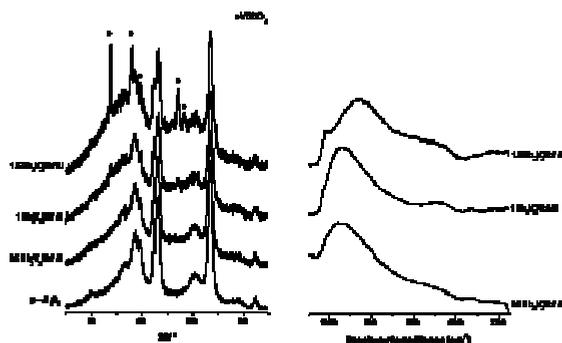


Figura 1. Difractogramas DRX y espectros Raman

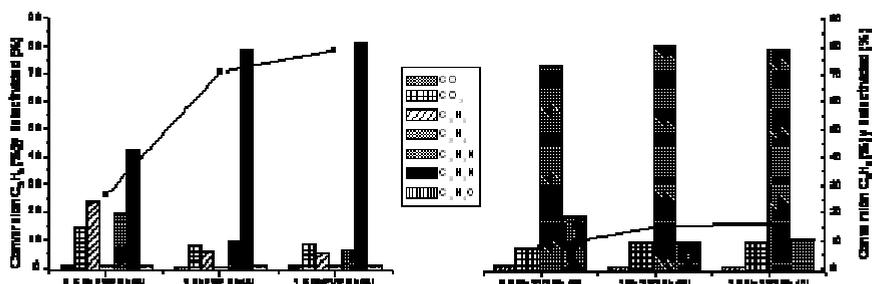


Figura 2. Conversión y selectividad a los diferentes productos en las reacciones de amonoxidación de propano y etano. Condiciones de reacción: 500 °C, flujo 20 ml/min, composición de alimentación (% vol.): C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/He (9,8/8,6/25/56,6), 200 mg de catalizador, ■ Conversión de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ó C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

## Conclusiones

Los catalizadores de SbVNb/Al mostraron ser sistemas altamente activos y selectivos para la obtención de acrilonitrilo a partir de propano. Sin embargo, este sistema no es capaz de transformar el etano en el correspondiente acetonitrilo.

## Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-04261/PPQ). E. Rojas García agradece al CONACYT la beca predoctoral. Los autores agradecen a Ricardo López Medina su ayuda con las pruebas catalíticas. Los autores agradecen a SASOL por suministrar gama-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Referencias

- [1] M.O. Guerrero-Perez, J.L.G. Fierro, M.A. Vicente, M.A. Bañares, J. Catal. 206 (2002) 339
- [2] M.O. Guerrero-Perez, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Ind. & Eng. Chem. Res. 46 (2006) 4537

**OXIDACION PARCIAL DE PROPANO UTILIZANDO  
CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS MoVNbTeO  
SOPORTADOS EN  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

R. López<sup>1</sup>, M.O. Guerrero-Perez<sup>2</sup>, M.A. Bañares<sup>1</sup>, <sup>1</sup>Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Marie Curie, 2, E-28049, Madrid, España;

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga, E-29071, Málaga, España.  
banares@icp.csic.es

En la última década se ha suscitado un interés creciente en el desarrollo de catalizadores altamente activos y selectivos para las reacciones de oxidación parcial de alcanos ligeros. Los catalizadores multicomponentes Mo-V-Te-Nb-O son los más prometedores para estas transformaciones [1]. Esta mezcla de óxidos contiene varias fases activas llamadas M1 y M2, además de una fase tipo rutilo [2]. En el presente trabajo se han preparado nanoagregados de estos óxidos, soportados sobre alúmina, de manera que se maximiza la relación superficie-volumen además de modificar sus propiedades estructurales.

Los catalizadores fueron preparados a partir de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, metavanadato de amonio NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, complejo soluble de amonio-Nb (Niobium Products) y ácido telúrico Te(OH)<sub>6</sub>. Estas disoluciones se agregaron a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se llevaron a la sequedad en un rotavapor, se secaron por 12 horas a 120 °C y se calcinaron en una atmosfera de aire y nitrógeno. En la Figura 1 se presenta los resultados de DRX de los catalizadores calcinado en aire (A) y en nitrógeno (B). En la Figura 1A (muestras calcinadas en aire), se observan picos de difracción de Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Te<sub>2</sub>Mo<sub>20</sub>O<sub>57</sub>(M1), Te<sub>0,33</sub>Mo<sub>3,33</sub>(M2), (V<sub>0,07</sub>Mo<sub>0,93</sub>)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> y TeMo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>. Sin embargo, en los difractogramas de las muestras calcinadas en atmósfera inerte (Figura 1B) se detecta MoO<sub>2</sub> y una fase rutilo Mo-V-Nb-Te-O [3,4].

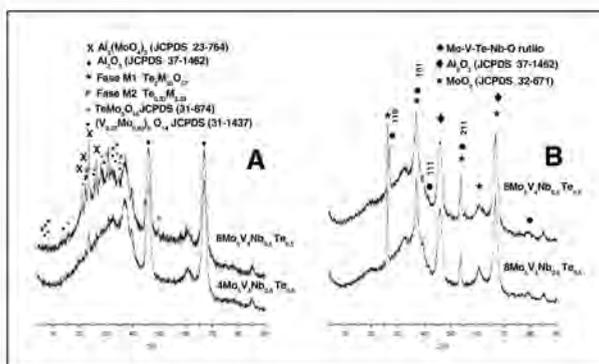


Figura 1. DRX de los catalizadores calcinados en aire (A) y en nitrógeno (B)

En la Figura 2 se representan los espectros Raman *in situ* de los catalizadores deshidratados; los

materiales calcinados en aire (Figura 2A) presentan bandas asociadas a fases Mo-V-O y Mo-V-Al-O [5], junto con una banda a  $877\text{ cm}^{-1}$ , asignada a fase M1 [6,7] en línea con los resultados de DRX. Los materiales calcinados en inerte (Figura 2B) presentan una banda ancha hacia  $820\text{ cm}^{-1}$  característica de fases tipo rutilo [8].

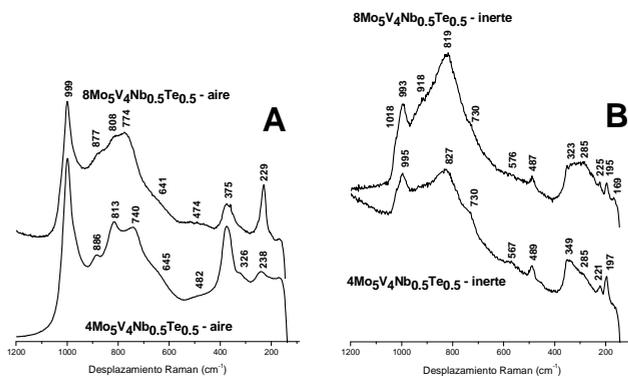


Figura 2.- Espectros Raman *in situ* deshidratados de los catalizadores calcinados en A) aire; y B)  $\text{N}_2$

La Tabla 1 muestra los resultados de actividad. Los catalizadores con bajo recubrimiento (poca cantidad de fase activa) son selectivos hacia los intermedios acroleína y propileno. En las muestras con mayor recubrimiento se obtienen conversiones de propano elevadas. La muestra con estructura tipo rutilo presenta selectividades más elevadas hacia ácido acrílico.

Catalizador	%Conv.	%Sel. AA	%Sel. CO	%Sel. $\text{CO}_2$	%Sel. $\text{C}_3\text{H}_8$	%Sel. Acrol.	%Sel. Acet.
4 $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ - inerte	20.6	13.5	13.3	8.6	29.4	30.8	2.0
8 $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ - inerte	38.5	10.5	41.2	18.4	11.2	11.6	3.9
4 $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ - aire	12.9	16.4	3.3	5.6	41.1	29.1	2.3
8 $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ - aire	40.2	5.2	30.5	18.9	9.9	33.9	0.1

Tabla 1.- Oxidación parcial de propano.  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  (12.5/20.4/15.9/49.1% Vol.), 200 mg de catalizador, flujo total: 40 ml/min

## Agradecimientos

Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-04261Q). R.L.M. agradece la beca predoctoral concedida por el MAEC-AECID. SASOL (Alemania) por la alumina utilizada en este estudio.

## Referencias

- V.V. Guliants, R. Bhandari, J. Al-Saedi, V. Vasudevan, R. Soman, M.O. Guerrero, M.A. Bañares, *Appl. Catal.* **274**, 123 (2004).
- R. Korovchenko, N.R. Shiju, A.K. Dosier, U.M. Graham, M.O. Guerrero, V.V. Guliants, *Top. Catal.* **Vol. 50**, 43 (2008).
- L. Yuan, V.V. Guliants, DOI 10.1007/s10934-008-9239-2.
- L. Song, *M.S. Thesis*, University of Cincinnati, United States of America, 2006.
- M.A. Bañares, S.J. Khatib, *Catal. Today* **96**, 251 (2004).
- L. Yuan, V.V. Guliants, M.A. Bañares, S.J. Khatib, *Top. Catal.* **Vol. 49**, 268 (2008).
- B. Solsona, M.I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, J.M. López Nieto, *J. Catal.* **252**, 271 (2007).
- M.O. Guerrero-Perez, L.J. Alemany, *Appl. Catal.* **341**, 119 (2008).

## INFLUENCIA DE LA MODIFICACION DEL SOPORTE SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES DE Fe SOBRE CARBÓN ACTIVO EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

G. Pliego, J.A. Zazo, J.A. Casas, J.J. Rodríguez.

Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. 28049. Madrid

e-mail: gema.pliego@uam.es

### Introducción

Los procesos de oxidación avanzada utilizando  $H_2O_2$  y catalizadores heterogéneos constituyen una alternativa eficaz para el tratamiento de efluentes acuosos que contienen compuestos recalcitrantes. En estos catalizadores, como fase activa se emplean metales de transición, principalmente hierro, que promueven la descomposición del  $H_2O_2$  en radicales  $OH\cdot$  [1], capaces de producir la oxidación de la materia orgánica. Entre los soportes empleados destaca el uso de carbón activo, que, además de presentar una serie de ventajas frente a otros soportes (elevada área superficial y porosidad), tiene en su superficie grupos oxigenados que le confieren interesantes propiedades, al mejorar el anclaje y la dispersión de la fase activa. Otro efecto beneficioso se deriva, en este caso, de que su presencia retrasa la descomposición del  $H_2O_2$  en  $O_2$  promovida por la superficie libre del carbón activo [2], que conduce a un consumo estéril de reactivo. La naturaleza y concentración de estos grupos puede ser modificada por oxidación de la superficie del carbón activo y/o por tratamientos térmicos en atmósfera inerte. En este sentido, los procesos oxidativos aumentan la concentración de los grupos oxigenados superficiales, mientras que el tratamiento térmico en atmósfera inerte elimina, de forma selectiva, algunos de estos grupos. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de estos tratamientos sobre la creación de grupos oxigenados superficiales y determinar el papel de éstos en la actividad de los catalizadores de Fe sobre carbón activo (Fe/CA).

### Procedimiento Experimental

El carbón activo utilizado (Merck) fue sometido a tratamientos de oxidación, empleando  $HNO_3$  (1 g de CA / 10 mL  $HNO_3$  6 N, a ebullición durante 20 min),  $(NH_4)_2S_2O_8$  (1 g de CA / 10 mL de disolución de  $(NH_4)_2S_2O_8$  1M, 24 h a temperatura ambiente) y  $H_2O_2$  (1g de CA / 10 mL de  $H_2O_2$  al 30% , 24 h a temperatura ambiente). Los carbones activos oxidados con  $HNO_3$  se trataron térmicamente en atmósfera inerte ( $N_2$ ) a 400°C, 600°C y 900°C durante 3 h. Los catalizadores se prepararon por impregnación a humedad incipiente de estos carbones, empleando como precursor de Fe una disolución acuosa de  $Fe(NO_3)_3$  [1]. La estructura porosa de los catalizadores se caracterizó mediante adsorción-desorción de  $N_2$  a 77K, mientras que la cantidad y distribución de los grupos oxigenados superficiales se determinó por desorción térmica programada (DTP) en  $N_2$ . Los ensayos de actividad se realizaron con fenol (100 mg/L) y  $H_2O_2$  (500 mg/L), operando a 50°C, pH 3 y con 500 mg/L de catalizador en polvo ( $dp < 100\mu m$ ). También se realizaron experimentos de adsorción de fenol en las mismas condiciones, pero en ausencia de  $H_2O_2$ . La evolución del proceso se siguió a partir del análisis de las muestras de reacción recogidas a diferentes tiempos. La concentración de fenol se analizó por HPLC y la de  $H_2O_2$  por valoración colorimétrica utilizando el método de sulfato de titanio.

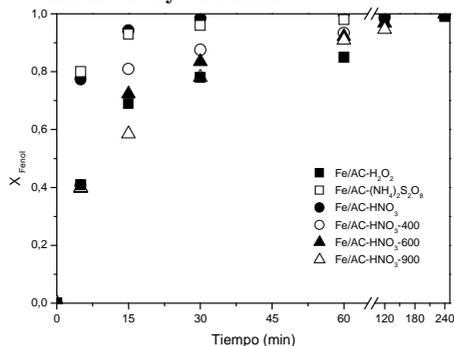
**Resultados y discusión**


Figura 1.- Evolución de la conversión de fenol utilizando distintos catalizadores Fe/CA.

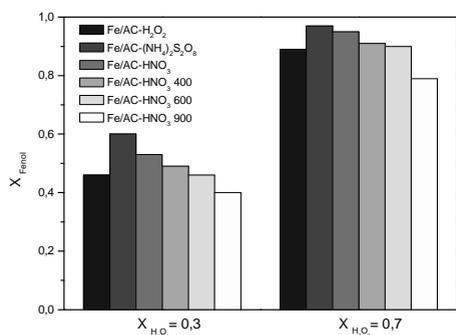
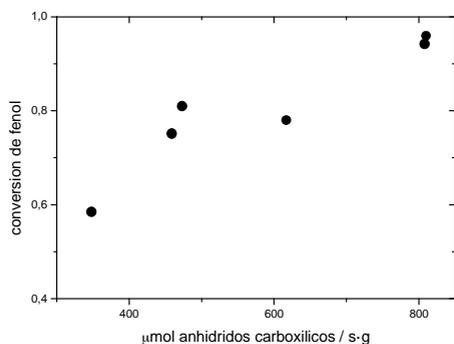

 Figura 2.- Conversión de fenol a dos conversiones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando distintos catalizadores Fe/CA.


Figura 3.- Conversión de fenol a los 30 min de reacción frente a la cantidad de grupos anhídrido.

El aumento de los grupos oxigenados superficiales conduce a un aumento de la actividad del catalizador como se puede apreciar en la Figura 1. El tratamiento térmico de los soportes provoca una disminución de dicha actividad, consistente con la pérdida de grupos oxigenados, tanto más pronunciada a mayor temperatura de tratamiento. Como se puede ver en la Figura 2, la cantidad de fenol convertida por unidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> descompuesta sigue esta misma tendencia, lo que supone un consumo más eficiente del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en los catalizadores soportados sobre carbones activos con más alta concentración de grupos oxigenados.

El análisis de las curvas de DTP obtenidas para los carbones activos tratados y la deconvolución de las mismas mostraron cómo los catalizadores que muestran una mayor actividad son los que presentan mayor cantidad de grupos anhídrido en su superficie. Estos grupos interactúan con el hierro, mejorando la dispersión del mismo. En la Figura 3 puede verse la conversión de fenol alcanzada al cabo de 30 minutos de reacción, en relación con la concentración superficial de grupos anhídrido de los catalizadores.

En resumen, cabe concluir que la creación de grupos anhídrido sobre la superficie del carbón activo mejora la actividad de los catalizadores de Fe/CA en la oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Agradecimientos**

Los autores agradecen la ayuda recibida del Ministerio de Educación y Ciencia a través del proyecto CTQ2007-61748 y de la Comunidad de Madrid (REMTAVARES S-0505/AMB-0395).

**Referencias**

- [1] Zazo JA, Casas JA, Mohedano AF, Rodríguez JJ. Appl. Catal. B. Environ. 65 (2006), 261.
- [2] Khalil LB, Giris BS, Tawfik AM. J. Chem. Technol. Biotechnol. 76 (2001), 1132.

## CATALIZADORES HÍBRIDOS PREPARADOS CON NUEVOS MATERIALES DE CARBÓN

*M. Pérez-Cadenas, C. C. Gheorghiu, M. C. Román-Martínez y C. Salinas-Martínez de Lecea,  
Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante  
@: mcroman@ua.es*

### Introducción

Mediante la inmovilización de un complejo metálico en un soporte sólido se obtienen los denominados catalizadores híbridos, que son aquellos con las ventajas de los catalizadores homogéneos (alta actividad y selectividad) y de los heterogéneos (fácil recuperación). Los materiales carbonosos son adecuados como soporte de catalizadores por su alta versatilidad en propiedades texturales y en química superficial [1,2]. Los nuevos materiales de carbón, entre ellos los nanotubos y nanofibras, amplían las posibilidades para la mencionada aplicación.

En este trabajo se han preparado catalizadores híbridos mediante el anclaje de un complejo de Rh (a partir del catalizador de Wilkinson  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ) en distintos nanotubos y nanofibras de carbón y se ha estudiado su comportamiento en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno. En la figura 1 se presenta un modelo del tipo de anclaje que se pretende realizar.

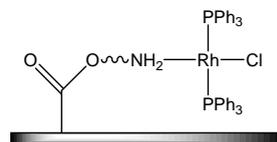


Figura 1.- Modelo de enlace del catalizador de Wilkinson al soporte.

### Experimental

Los soportes empleados son: los nanotubos **F** (preparados en el Institut National Polytechnique de Toulouse), los nanotubos comerciales **C** (Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd.) y el carbón filamentosos **R** [3]. Parte de las muestras F y C se purificaron por tratamiento con HCl para eliminar restos de las partículas metálicas. Las muestras purificadas se denominaron FD y CD. Como se ha observado anteriormente [4] con este tratamiento se logra abrir los extremos de los nanotubos. Los catalizadores híbridos se prepararon con los materiales F, FD, C, CD y R mediante las siguientes etapas: i) Tratamiento con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M (10mL/g carbón, a temperatura ambiente, 24h) seguido de un tratamiento con  $\text{SOCl}_2$ /tolueno 1:1 (a reflujo, 24h) para crear grupos cloruro de acilo. ii) Tratamiento con una disolución de 6-amino-1-hexanol. iii) Tratamiento con una disolución del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  en tolueno a reflujo, 16h.

Los soportes y catalizadores se caracterizaron empleando las técnicas: desorción a temperatura programada (DTP), adsorción física de gases y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La actividad catalítica se midió en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno (5%v/v en tolueno, 80°C, 10 bar presión  $\text{H}_2$ , 3 horas).

## Resultados

Los resultados de DTP indican que el tratamiento de oxidación genera suficientes grupos superficiales para anclar el ligando y el catalizador. Los resultados de XPS indican que el complejo anclado es el esperado. La Tabla 1 incluye los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K de los soportes oxidados. Se observa que el tratamiento de desmineralización no produce cambios significativos en la porosidad de los soportes. Tampoco se han observado cambios importantes tras el anclaje del complejo.

Tabla 1. Datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K de los soportes oxidados.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
FS	210	0.22
FDS	203	0.18
CS	173	0.17
CDS	176	0.17
RS	100	0.08

La actividad del complejo anclado en el material R es similar a la del complejo sin soportar, sin embargo se produce un importante aumento de la actividad cuando el complejo se ancla en nanotubos. El efecto es más acusado en los nanotubos desmineralizados. Este incremento de la actividad catalítica puede deberse a la localización del complejo dentro del nanotubo y la actuación del sistema como un nanoreactor.

Los resultados indican que el material R, si bien es apropiado para heterogeneizar el complejo, no presenta la porosidad adecuada para que se produzca el efecto de confinamiento.

En la tabla 2 se presentan los datos de actividad en la hidrogenación de ciclohexeno y la cantidad de Rh de los catalizadores híbridos. Se ha probado la reutilización de los catalizadores en varios ciclos catalíticos consecutivos sin pérdida de la actividad catalítica.

Tabla 2. Actividad catalítica del catalizador de Wilkinson y de los catalizadores híbridos preparados.

Catalizador	TOF (s <sup>-1</sup> )	Rh % en peso
[RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.12	
FSAA-Rh	0.30	0.53
FDSAA-Rh	0.42	0.80
CSAA-Rh	0.35	0.89
CDSAA-Rh	0.44	0.73
RSAA-Rh	0.08	0.32

## Conclusiones

Los catalizadores híbridos preparados por anclaje de un complejo derivado del catalizador de Wilkinson presentan una actividad variable dependiendo del soporte. En el caso de los nanotubos de carbono la actividad es mayor que la del complejo en fase homogénea, especialmente tras ser desmineralizados. Por lo tanto constituyen un soporte muy adecuado que exalta la actividad catalítica del complejo. Los catalizadores híbridos preparados son reutilizables.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. P. Serp del Institut National Polytechnique de Toulouse la muestra F y al MEC la financiación gracias al proyecto CTQ2005-01358/PPQ.

## Referencias

- [1] L. Radovic, F. Rodríguez-Reinoso, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol.25, Marcel-Dekker, 1997, p.243 (Chap. 1).
- [2] E. Auer, A. Freud, J. Pietsch, T. Tacke, *Appl. Cata. A* 173 (1998) 259.
- [3] V. B. Fenelonov, A. Yu. Derevyankin, L. G. Okkel, L. b. Avdeeva, V. I. Zaikovskii, E. M. Moroz, A. N. Salanov, N. A. Rudina, V. A. Likhobov, Sh. K. Shaikhutdinov. *Carbon*. 35 (1997) 1129.
- [4] L.J. Lemus-Yegres, M.C. Román-Martínez, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea. *Mic.Mes. Mat.* 109 (2008) 305.

## NUEVO PROTOCOLO DE SINTESIS DE HIDROCALUMITAS Y SU APLICACIÓN EN LA SINTESIS DE BENZILIDENACETONA

*I. Cota<sup>a</sup>, E. Ramirez<sup>a</sup>, F. Medina<sup>a</sup>, G. Layrac<sup>b</sup>, D. Tichit<sup>b</sup>, <sup>a</sup> Escola Técnica Superior, d'Enginyeria Química, Universidad Rovira I Virgili, Campus Sescelades, Avda. Països Catalans, 26 43007 Tarragona, Spain, <sup>b</sup> Institut Charles Gerhardt, UMR 5253 CNRS/ENSCM/UM2/UM1, Montpellier, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France*

@: *iulianamaria.cota@urv.cat*

### Introducción

Hidrotalcitas e hidrocalumitas son dos minerales que pertenecen a la familia de hidróxidos doble laminares. Ambas estructuras se basan en láminas de cargadas positivamente, necesiéndose de aniones en el espacio interlaminar, conjuntamente con moléculas de agua [1]. En los últimos años las hidrotalcitas han sido extensamente estudiadas debido a su gran potencial como catalizadores básicos; en cambio el uso de las hidrocalumitas se ha investigado menos.

Las hidrocalumitas, también llamadas sales de Friedel, pertenecen a las fases AFM, una familia de compuestos hidratados encontrados en las fases del cemento. Las fases AFM están compuestas por láminas cargadas positivamente  $[Ca_2Al(OH)_6]^+$  y por un espacio interlaminar cargado negativamente  $[X \cdot nH_2O]^-$ , donde el X es un anión mineral (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [2].

En la literatura existente las hidrocalumitas se sintetizan usando la co-precipitación de sales de Ca y Al a pH=11.5. Así como en las hidrotalcitas, una vez calcinadas, se pueden rehidratar recuperando su estructura original (efecto memoria), obteniéndose materiales que contienen iones hidroxilos entre las láminas que hacen que tengan propiedades básicas de Brønsted, el proceso de reconstrucción de las hidrocalumitas es más complejo y no se produce dicha reconstrucción[3].

El objetivo de este trabajo es desarrollar un protocolo de síntesis en una sola etapa de la hidrocalumita con el grupo hidroxilo como anión de compensación en el espacio interlaminar, así como estudiar sus propiedades catalíticas como catalizadores en reacciones de condensación aldólica.

El nuevo protocolo consiste en producir la hidrólisis conjunta de compuestos orgánicos de Al y Ca (Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> y Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (relación molar 2:1)) empleando diferentes tratamientos hidrotérmicos. Dependiendo de las condiciones de preparación se pueden obtener dos fases: hidrocalumita y katoita como se observa en la Figura 1.

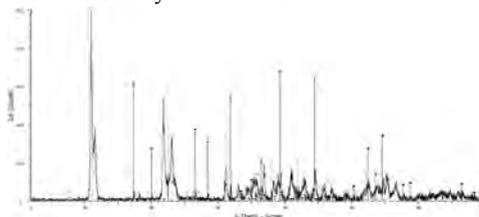


Figura 1. Rayos-x de la muestra preparada a temperatura ambiente.

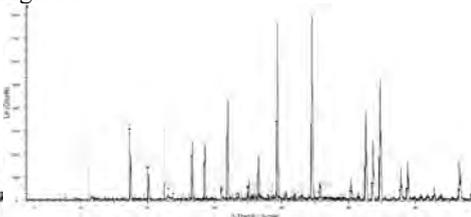


Figura 2. Rayos-x de la muestra preparada a 60°C.

Si la etapa de envejecimiento se lleva a cabo a una temperatura elevada (60°C), la fase mayoritariamente presente en el difractograma de rayos-X es la katoita (fig.2).

La figura 3 muestra el análisis termogravimétrico de la muestra sintetizada a temperatura ambiente. Los perfiles de descomposición están de acuerdo con los que se muestran en la literatura para la hidrocalumita [3].

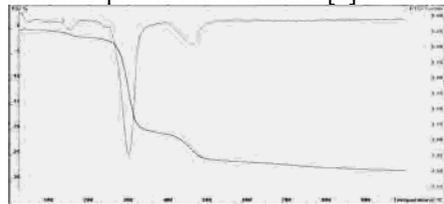


Figura 3. Análisis termogravimétrico de la muestra preparada a temperatura ambiente.

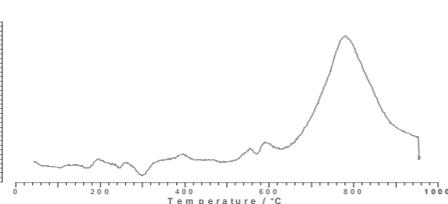


Figura 4. El perfil de desorción a temperatura programada de la muestra preparada a temperatura ambiente

La primera pérdida de peso (2%) se atribuye a la pérdida de las moléculas de agua fisiorbidas. La segunda pérdida de peso (19%) se origina por la dehidroxilación de las láminas de hidróxido. La tercera pérdida de peso (7%) corresponde a la descomposición de los OH- interlaminares.

En la figura 4 se muestra el perfil de desorción de CO<sub>2</sub> de la fase hidrocalumita.

El pico principal está centrado a temperaturas alrededor de 800°C indicando la presencia de centros básicos de Brønsted de muy fuerte basicidad.

Para determinar la actividad catalítica de la hidrocalumita, se ha estudiado la reacción de condensación de benzaldehído con acetona, reacción característica de centros básicos de Brønsted [4].

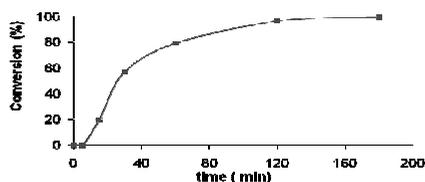


Figura 5. Resultados de la actividad catalítica

Como se puede observar en la figura 5, la conversión después de una hora es de 79%, la cual demuestra que la hidrocalumita presenta una elevada actividad. No obstante, la katoita se mostró inactiva.

En conclusión, se ha desarrollado un nuevo protocolo en una sola etapa para la síntesis de la hidrocalumita que muestra una actividad catalítica muy alta en reacciones de condensación aldólica.

#### Agradecimientos

Se agradece la financiación Ministerio de Educación y Ciencia (ACENET) CTQ2008-03043-E.

#### Referencias

- [1] I.Rousselot, C. Taviot-Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeau, J-P. Besse, *J. Solid State Chemistry* 167, 137(2002).
- [2] G. Renaudin, J-P. Rapin, E. Elkaim, M. François, *Cement and Concrete Research*, 34, 1845(2004).
- [3] L. Vieille, I. Rousselot, F. Leroux, J-P. Besse, C. Taviot-Guého, *Chem. Mater.* 15, 4361 (2003).
- [4] S. Abelló-Cros, *Tesis Doctoral*, Universidad Rovira i Virgili, Spain, 2005.

## INFLUENCIA DEL PRECURSOR DE ANTIMONIO EN LA SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE CATALIZADORES Mo-V-Sb

*S. Hernández, H. Martínez, F. Ivars, J.M. López Nieto, Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avda. De los Naranjos s/n, 46022 Valencia  
@: jmlopez@itq.upv.es*

### Introducción

Los materiales basados en óxidos mixtos de Mo-V-Sb(Te) han demostrado ser eficaces para la oxidación/amoxidación de propano a ácido acrílico/acrilonitrilo [1]. El comportamiento catalítico de este tipo de sistemas está relacionado con la presencia de la fase  $(XO)_2M_{20}O_{56}$  (X=Te o Sb; M= Mo, V y/o Nb), llamada fase M1, capaz de activar selectivamente propano para obtener ácido acrílico. Aunque también es frecuente en estos materiales la presencia de la fase  $(Sb_2O)_M_6O_{18}$  (llamada fase M2) que parece tener un efecto negativo durante la oxidación de propano a ácido acrílico. Por otro lado, el comportamiento catalítico de estos materiales se ve fuertemente influenciado por las condiciones de preparación (pH [2], naturaleza del tipo de Te empleado como precursor [3], la presencia de oxoácidos y/o agentes reductores [4], etc), de forma diferente dependiendo del método de síntesis empleado, con lo que se varía tanto la formación y composición de la fase activa, como las propiedades ácido/base y redox de ésta. Así, el objetivo de este trabajo es el estudio de la síntesis, caracterización y propiedades catalíticas de óxidos mixtos de Mo-V-Sb obtenidos hidrotermalmente empleando diferentes sales de  $Sb^{3+}$  o  $Sb^{5+}$  como precursores de antimonio.

### Experimental

Los catalizadores se han preparado por el método hidrotermal a partir de una disolución acuosa de las sales correspondientes con una composición molar Mo/V/Sb de 1/0,25/0,15 [3]. El gel así obtenido se introdujo en un autoclave de acero inoxidable a 175°C durante 48 horas. El precursor resultante se calcinó a 600°C en corriente de  $N_2$  durante 2 horas.

Los materiales se han caracterizado mediante diferentes técnicas físico-químicas:  $S_{BET}$ , difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), TPR- $H_2$  y TPD- $NH_3$ .

Los experimentos catalíticos para la oxidación de propano se han llevado a cabo a presión atmosférica en el intervalo de temperaturas 340-400°C. La alimentación consiste en una mezcla de  $C_3H_8/O_2/H_2O/He$  con una relación molar de 4/8/30/58. El análisis de reactivos y productos se lleva a cabo por cromatografía de gases [2].

### Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados de DRX de los catalizadores preparados con distintas sales de  $Sb^{3+}$  y  $Sb^{5+}$ , antes (Fig. 1A) y después del tratamiento térmico a 600°C (Fig. 1B). Se puede apreciar que la naturaleza del precursor empleado tiene una gran influencia en la distribución de fases cristalinas que componen el material obtenido hidrotermalmente (Fig. 1A). Así, la formación de la fase M1 parece ser exclusiva de los materiales preparados con sales de  $Sb^{3+}$  (Figura 1A, a-d), mientras

que el uso de  $\text{Sb}^{5+}$  (Figura 1A, e) dirige mayoritariamente a la formación de la fases cristalinas no deseada del tipo  $\text{MoO}_3$  hexagonal (la cual se transforma en  $\text{MoO}_3$ -ortorrómbico y fase M2 durante el tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$ ) (Fig. 1B, e).

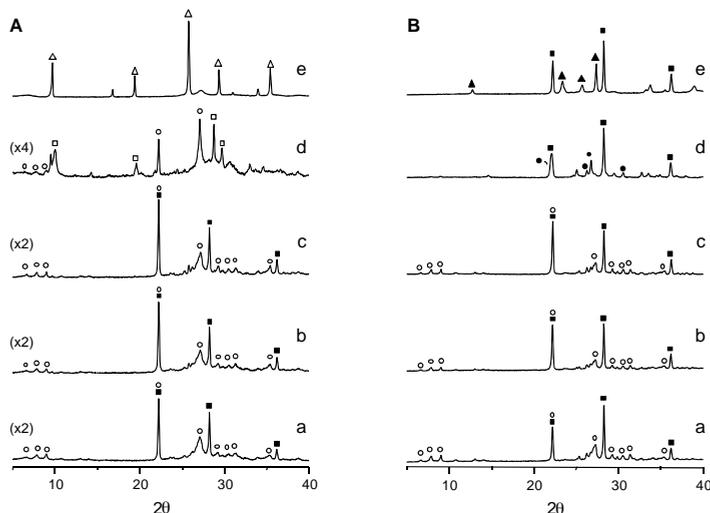


Figura 1.- DRX de los catalizadores MoVSbO (A) antes y (B) después de calcinar preparados con distintos precursores de Sb: a)  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ ; b)  $\text{SbCl}_3$ ; c)  $\text{SbBr}_3$ ; d)  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Sb}$ ; y e)  $\text{SbCl}_5$ . Símbolos: (■)  $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{19}$  (fase M2), (○)  $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$  (fase M1), (□)  $\text{Sb}_2\text{VO}_5$ , (●)  $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ , (▲)  $\text{MoO}_3$ -ortorrómbica, (○)  $\text{MoO}_3$ -hexagonal.

Si bien, es necesaria la presencia de  $\text{Sb}^{3+}$  para la formación de la fase M1, el anión de la sal empleada como precursor influye también en la distribución de las fases cristalinas obtenidas después de la etapa de calcinación. En este sentido, mientras que el empleo de haluros o sulfato conduce a la obtención de mezclas de fases M1 y M2 (Fig. 1B, a-c), el uso de la sal de acetato induce la desaparición de la fase M1 y la formación de  $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$  en el catalizador activado (Fig. 1B, d).

Por otro lado, sólo los catalizadores que presentaron la fase M1 han resultado ser activos y selectivos para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico. Además, la naturaleza del precursor de antimonio tiene una gran influencia en el comportamiento catalítico de este tipo de materiales siendo el más activo y selectivo a ácido acrílico el obtenido a partir de  $\text{SbBr}_3$ . Este comportamiento catalítico se puede explicar en función de las propiedades ácidas y redox de los materiales calcinados, las cuales dependen de la metodología y condiciones de síntesis.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del proyecto CTQ2006-09358/BQU.

#### Referencias

- [1] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, T. Umezawa, K. Kimono and I. Sawaki, EP Patent 529,853 (1992).
- [2] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, A. Mifsud, *Appl. Catal. A: General* 257, 67 (2004).
- [3] P. Botella, P. Concepción, J.M. López Nieto, Y. Moreno, *Catal. Today* 99, 51 (2005).
- [4] H. Tsuji, K. Oshima, Y. Koyasu, *Chem. Mater.* 15, 2112 (2003).

## ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE H<sub>2</sub>S MEDIANTE XAS Y RAMAN EN CONDICIONES DE REACCION

*M.D. Soriano<sup>a</sup>, J.P. Holgado<sup>b</sup>, J. Jiménez-Jiménez<sup>c</sup>, A. Jiménez-López<sup>c</sup>, P. Concepción<sup>a</sup>, A. Caballero<sup>b</sup>, E. Rodríguez-Castellón<sup>c</sup>, J.M. López-Nieto<sup>a</sup>*  
*<sup>a</sup>Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Valencia; <sup>b</sup>Instituto de Ciencia de los Materiales, Sevilla; <sup>c</sup>Dep. Química inorgánica, Universidad de Málaga, Málaga*  
*@: [jmlopez@itq.upv.es](mailto:jmlopez@itq.upv.es)*

### Introducción

En muchos procesos industriales, tales como las refinerías y las plantas de gas natural, el azufre presente en los reactivos es eliminado como H<sub>2</sub>S, el cual es altamente tóxico. En los últimos años, se han propuesto diferentes procesos catalíticos para la oxidación selectiva de H<sub>2</sub>S a azufre elemental. Los catalizadores basados en vanadio parecen ser los más activos y selectivos para este tipo de procesos [1-2]. Sin embargo, poco se conoce sobre la naturaleza de los centros activos en este tipo de catalizadores.

La espectroscopia de absorción de rayos-X (XAS) se ha empleado en los últimos años para determinar las características de los centros activos (estado de oxidación, coordinación, etc.) en los catalizadores de óxido de vanadio [3], mientras que los estudios realizados mediante el empleo de la espectroscopia Raman se han empleado para determinar la estructura de los óxidos de vanadio [4]. En la presente comunicación mostramos algunos resultados obtenidos durante el estudio de la oxidación selectiva de H<sub>2</sub>S a azufre usando como catalizador un óxido de vanadio soportado sobre fosfato de zirconio mesoestructurado (con un contenido en vanadio del 12% llamado 12-MZP) empleando las espectroscopias de absorción de Rayos-X (XAS) y Raman, ambos realizados en condiciones "operando". Además se han estudiado tanto las características del catalizador después del test catalítico como los procesos de reducción y/o reoxidación del catalizador a diferentes temperaturas.

### Experimental

Los catalizadores se han preparado por el método de impregnación incipiente empleando disoluciones acuosas de metavanadato amónico para tener un contenido en vanadio del 12% en peso. Como soporte se ha empleado un fosfato de circonio mesoporoso con un área superficial de 556 m<sup>2</sup>/g. Finalmente los sólidos resultantes se han calcinado a 550°C durante 4 h.

Las medidas espectroscópicas de absorción de Rayos-X (XAS) para el borde K del vanadio se realizaron en la línea X10DA (superXAS) localizada en Swiss Light Source (SLS), Villigen, Suiza. Los espectros Raman se registraron con un espectroscopio Renishaw equipado con un microscopio (Olympus), empleando un láser NIR de diodo de 785 nm con un potencia de 2.5 mW.

### Resultados y discusión

La figura 1 muestra los espectros XANES (Fig.1a) y Raman (Fig.1b) obtenidos para el catalizador soportado.

El primer espectro corresponde al catalizador a 200°C en una corriente de He (tiempo 0h), mientras que el resto de espectros se han obtenido durante la oxidación de H<sub>2</sub>S (usando H<sub>2</sub>S/aire/He con relación molar 1/5/94 y 20 mg de catalizador) a un tiempo de reacción (TOS) de 1 ó 2 horas.

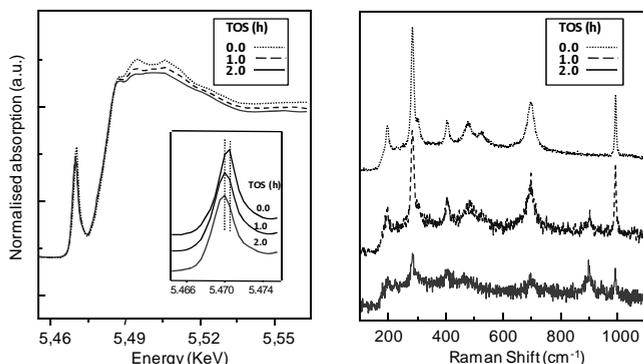


Figura 1. Espectros de absorción (a), incluyendo la región del borde, y espectros Raman (b) del catalizador a diferentes tiempos de reacción.

Los resultados por XANES y Raman indican que, inicialmente (TOS=0), el catalizador presenta sólo cristales de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, el cual se identifica por la posición del pre-pico a 5471.5 eV en los espectros de absorción (Fig1a) y por bandas a 998, 706, 530, 489, 410, 305, 289, 203 cm<sup>-1</sup> en el espectro Raman (Fig.1b). Sin embargo, se observan modificaciones importantes en los espectros obtenidos, en condiciones de reacción, a 200°C: i) la posición del pre-pico en los espectros XANES se desplaza a 5470.2 eV; ii) la aparición de una bandas a ca. 904 cm<sup>-1</sup>[5], lo que sugiere la formación de V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

## Conclusiones

Estos resultados de caracterización coinciden con los resultados obtenidos para los catalizadores después de reacción, por lo que se puede concluir que durante la reacción se produce una reducción parcial del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, que podría ser la fase cristalina activa, selectiva y estable durante la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno sobre catalizadores de vanadio, poniéndose de manifiesto la importancia de este tipo de medidas en el estudio de la naturaleza de los centros activos y selectivos.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del proyecto NAN2004-09267-C01 y NAN2004-09267-C03-02. También agradecemos al Swiss Light Source (SLS) en el Paul Scherrer Institut (Propuesta 20081090).

## Referencias

- [1] M.I. Kim, D.W. Park, S.W. Park, X. Yang, J.S. Choi, D.J. Suh, *Catal. Today* 11(2006) 212.
- [2] P. Kalinkin, O. Kovalenko, O. Lapina, D. Kjabibulin, N. Kundo, *J. Mol. Catal. A* 178 (2002) 173-180.
- [3] G. Silversmit, J.A. van Bokhoven, H. Poelman, A.M.J. van der Eerden, G.B. Marin, M.F. Rayniers, R. De Gryse, *Appl. Catal. A* 285 (2005) 151.
- [4] G.G. Cortez G.G, M.A. Bañares, *J. Catal.* 209 (2002) 197
- [5] R. Nilsson, T. Limblad, A. Andersson, *J. Catal.* 148 (1994) 501.

## HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO CON CATALIZADORES BASADOS EN Ni<sub>2</sub>P

*J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus Teatinos s/n 29071, Málaga, España*  
*(@ainfantes@uma.es)*

### Introducción

La eliminación de azufre de las fracciones del petróleo se ha convertido en uno de los temas más importantes en las leyes de protección medioambiental. Reducir el contenido de azufre en el combustible diesel tendrá un efecto positivo, pues aumentará la durabilidad y el funcionamiento de las tecnologías implantadas en los automóviles, satisfará los estrictos controles medioambientales y garantizará la calidad del aire. Los catalizadores de hidrotratamiento tradicionales están basados en sulfuros de molibdeno y wolframio como fases activas, con níquel y/o cobalto como promotores y soportados principalmente en  $\gamma$ -alúmina. Recientemente, catalizadores con Ni<sub>2</sub>P como fase activa han presentado no sólo mejores resultados catalíticos que el sulfuro de níquel, que posee una baja actividad en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) [1], sino también que los catalizadores sulfurados tradicionales [2]. Por lo tanto, catalizadores basados en fosfuros se están convirtiendo en una alternativa interesante y prometedora para reemplazar a los catalizadores tradicionales pues proporcionan importantes ventajas económicas, mejoran la vida del catalizador y poseen elevada actividad. Hasta ahora se han utilizado sales precursoras basadas en fosfatos y altas temperatura de reducción (570-650 °C) [3,4] para formar estos fosfuros. En este trabajo se describe la preparación de catalizadores basados en fosfuro de níquel (Ni<sub>2</sub>P) soportados en distintos materiales mediante reducción térmica programada con hidrógeno, utilizando como sal precursora Ni(HPO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>. Esta ruta sintética presenta varias ventajas: no es necesario calcinar tras el proceso de impregnación, se requiere una menor temperatura de reducción y el flujo de hidrógeno para formar el fosfuro de níquel también es menor [5]. En este trabajo se estudiará la influencia del material soporte tanto en la formación del fosfuro de níquel deseado, como en la actividad en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT).

### Experimental

Se ha preparado una familia de catalizadores basados en Ni<sub>2</sub>P como fase activa, utilizando cuatro materiales con distinta naturaleza textural y estructural: MCM-41, MCM-Zr, sílica Cab-osil,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La incorporación de la sal precursora al soporte se ha realizado siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente y mediante reducción térmica programada con hidrógeno se obtiene la fase Ni<sub>2</sub>P [5]. Cada catalizador posee un 10% en peso de níquel y se expresarán como Ni<sub>2</sub>P-10 (Si), Ni<sub>2</sub>P-10 (Zr), Ni<sub>2</sub>P-10 (Cab) y Ni<sub>2</sub>P-10 (Al), respectivamente. Tras una profunda caracterización de los mismos, se han evaluado sus actividades en la reacción de hidrodesulfuración de DBT a 3.0 MPa de H<sub>2</sub>.

## Resultados

Los ensayos por reducción térmica programada con hidrógeno, a diferentes temperaturas, y posterior análisis mediante DRX revelan que para la muestra Ni<sub>2</sub>P-10 (Si), la fase Ni<sub>2</sub>P se forma a 375 °C, mientras que las otras tres muestras requieren una temperatura de reducción de 500 °C. Los tamaños de partícula obtenidos a partir de DRX usando la ecuación de Scherrer se recogen en la Tabla 1. El catalizador preparado a partir sílica comercial Cab-osil, Ni<sub>2</sub>P-10 (Cab), posee el menor tamaño de partícula

Tabla 1. Tamaños de partícula y propiedades texturales y ácidas de los catalizadores

Sample	d <sub>DRX</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>p</sub> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	μmol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup>
Ni <sub>2</sub> P-10 (Si)	58	38	0.04	943
Ni <sub>2</sub> P-10 (Zr)	32	130	0.11	1584
Ni <sub>2</sub> P-10 (Cab)	10	128	0.36	982
Ni <sub>2</sub> P-10 (Al)	36	203	0.21	1454

Las medidas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, apuntan a una parcial destrucción de la estructura mesoporosa en la muestras Ni<sub>2</sub>P-10 (Zr), soportada sobre MCM-Zr, y principalmente en la muestra Ni<sub>2</sub>P-10 (Si), soportada sobre MCM-41. En estas muestras tiene lugar una disminución drástica tanto de la superficie específica como del volumen de poros, posiblemente debido a un bloqueo de la estructura por el exceso de fósforo presente en la muestra. El análisis de las propiedades ácidas por DTP-NH<sub>3</sub> y espectroscopia infrarroja, muestran un considerable aumento en la acidez de los catalizadores con relación al soporte puro. Todos los catalizadores presentan acidez de tipo Brønsted, asociado a la presencia de iones fosfito sin reducir. Los catalizadores más ácidos, Ni<sub>2</sub>P-10 (Zr) y Ni<sub>2</sub>P-10 (Al), poseen además centros ácidos de tipo Lewis, asociados a iones Ni<sup>2+</sup> sin reducir, debido a una mayor interacción con el soporte.

Con relación a la actividad catalítica, esta familia de catalizadores presenta la siguiente tendencia: (i) los catalizadores soportados sobre sílice, Ni<sub>2</sub>P-10 (Si) y Ni<sub>2</sub>P-10 (Cab), son más activos; (ii) todos los catalizadores convierten el DBT por la ruta de desulfuración directa (DDS), siendo la fase activa un fosfosulfuro superficial; (iii) el catalizador Ni<sub>2</sub>P-10 (Cab), con el menor tamaño de partícula, presenta los mayores rendimientos de productos de hidrogenación; (iv) la acidez del soporte provoca una mayor retención de especies de azufre y determina la actividad de la fase fosfosulfuro superficial; y (v) el soporte γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interacciona más fuertemente con la sal precursora, formándose una menor cantidad de Ni<sub>2</sub>P tras reducción que, junto con la presencia de níquel metálico provocan la desactivación del mismo en el transcurso de la reacción.

## Referencias

- [1] J. Quartararo, S. Mignard, S. Kasztelan, *J. Catal.* 192, 307 (2000).
- [2] S.J. Sawhill, D.C. Phillips, M.E. Bussell, *J. Catal.* 215, 208 (2003).
- [3] S.T. Oyama, X. Wang, Y.K. Lee, K. Bando, F.G. Requejo, *J. Catal.* 210, 207 (2002).
- [4] S.T. Oyama, Y.-K. Lee, *J. Catal.* 258, 393 (2008).
- [5] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-lópez, *J. Catal. In press*

## MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICOS-INORGÁNICOS SINTETIZADOS A pH NEUTRO EN AUSENCIA DE AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA

*Avelino Corma, Urbano Díaz, Teresa García\*, Alexandra Velly  
Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avda. de los Naranjos S/N, 46022, Valencia,  
@:tgarciaf@itq.upv.es*

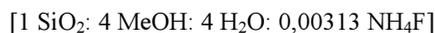
### Introducción

En los últimos años ha aumentado considerablemente la demanda de materiales con propiedades fisicoquímicas particulares y específicas, habiendo sido preparados nuevos materiales híbridos multicomponentes conformados por óxidos inorgánicos, moléculas orgánicas, complejos metálicos o polímeros [1]. Los híbridos pueden tener aplicaciones en catálisis, adsorción, separaciones, óptica no lineal, microelectrónica, sensores o fotoluminiscencia. Entre los sólidos híbridos multifuncionales, los materiales orgánicos-inorgánicos están creciendo en importancia debido a que combinan tanto las ventajas de los materiales inorgánicos (alta estabilidad mecánica, térmica y estructural) como de las moléculas orgánicas o macromoléculas (flexibilidad y funcionalidad) [2]. En este sentido, el empleo de precursores híbridos denominados disilanos [3],  $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ , ha jugado un papel importante para la preparación de nuevos materiales híbridos porosos tales como organosilicas periódicas mesoporosas (PMOs) donde fragmentos orgánicos e inorgánicos se alternan entre sí covalentemente enlazados [4]. No obstante, el empleo de surfactantes o complejas moléculas orgánicas como agentes directores de estructura (ADEs) sigue siendo imprescindible.

En este estudio, una serie de materiales híbridos porosos no ordenados con una estrecha distribución de tamaño de poro han sido sintetizados a partir de precursores silsesquioxano puente, disilanos, usando una ruta sol-gel catalizada por  $NH_4F$  [5]. Esta metodología ha permitido obtener materiales porosos con una alta área superficial en ausencia de ADEs o surfactantes. Diferentes tipos de fragmentos orgánicos, como benceno, disulfuro, diamino, etano o etileno, fueron introducidos en el entramado estructural de los materiales obtenidos. El potencial de estos híbridos como catalizadores en condensaciones de Knoevenagel fue igualmente confirmada.

### Experimental

Los híbridos porosos orgánicos-inorgánicos han sido obtenidos a partir de una mezcla inicial de tetrametoxisilano (TMOS) como precursor de silicio y cantidades apropiadas de disilano  $((R'O)_3Si-R-Si(OR')_3)$  en metanol. Una vez disueltos los precursores, se añade una disolución acuosa de  $NH_4F$ , bajo agitación vigorosa. La mezcla final de reacción tiene la composición molar:



donde las relaciones  $Si/NH_4F$  y  $TMOS/Disilano$  son 479 y 4, respectivamente. La hidrólisis y condensación se llevó a cabo bajo agitación a temperatura ambiente hasta que tuvo lugar la gelificación. Después, el gel se envejeció durante 24 horas a  $36^\circ C$  y finalmente fue secado a  $150^\circ C$  durante otras 24 horas. En los disilanos, R corresponde a benceno, disulfuro, diamino, etano y etileno y R' son grupos etilo o metilo. Los materiales híbridos preparados fueron denotados como HYB-BTEB, HYB-BTES, HYB-BTMN, HYB-BTEE y HYB-BTEethy.

## Resultados y Conclusión

Diferentes silsesquioxanos puente han sido empleados satisfactoriamente como precursores organosilíceos que facilitan la incorporación de grupos benceno, disulfuro, diamino, etano y etileno, permitiendo la generación de diferentes funcionalidades en el interior de las matrices de silicio convencionales. La introducción efectiva de estas unidades orgánicas ha sido confirmada por diferentes técnicas de caracterización (análisis elemental, TGA, Raman, RMN) estimando aproximadamente que el 30% del total de los átomos de silicio están funcionalizados por especies orgánicas. En la Figura 1 se muestran los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  donde se observa que en todos los casos existen átomos de Si de tipo T, los cuales indican la presencia de unidades Si-C (-50 - -80 ppm) que confirman la presencia de fragmentos orgánicos formando parte de la estructura de los materiales obtenidos. Se ha encontrado que la combinación de la síntesis en medio fluoruro junto con las características específicas de cada disilano empleado durante la preparación es decisivo para modular las propiedades texturales de los sólidos porosos sintetizados. Así se obtienen materiales con una marcada mesoporosidad con una estrecha distribución en el diámetro de sus poros (65 Å) como es el caso del material HYB-BTES (Tabla 1). El material HYB-BTMN que contiene grupos diamino como centros básicos se ha revelado como un interesante catalizador para llevar a cabo condensaciones de Knoevenagel de compuestos carbonílicos.

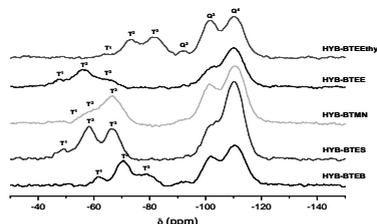


Figura 1. Espectros de RMN BD/MAS de  $^{29}\text{Si}$  de los materiales híbridos.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{EXT}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{MICRO}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{TOT}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$\phi_{\text{poro}}$ (Å)
HYB-BTEB	626.5	338.1	0.137	0.431	20-30
HYB-BTES	567.0	567.0	0.000	1.436	65
HYB-BTMN	313.1	313.1	0.000	0.239	30
HYB-BTEE	563.3	453.4	0.048	0.530	20-80
HYB-BTEEthy	713.3	519.9	0.090	0.452	20
Pura Sílice	668.0	547.4	0.053	0.473	20-30

Tabla 1. Propiedades texturales

Finalmente, podemos concluir afirmando que la síntesis a pH neutro y temperaturas moderadas combinadas con la introducción estructural de especies orgánicas puede generar un nuevo tipo de materiales híbridos con porosidad accesible y controlable. El futuro de estos sólidos puede ser elevado, cubriendo desde usos nanotecnológicos a otros más convencionales como son las aplicaciones catalíticas estudiadas en este trabajo.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida a través de los proyectos CICYT-MAT-2006-14274-C02-01 y GV/2007/004 del Gobierno de España y de la Generalitat Valenciana. T. García agradece su beca predoctoral JAE-CSIC.

### Referencias

- [1] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* 37, 191 (2008).
- [2] C. Sánchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* 15, 3559 (2005).
- [3] K.J. Shea, D.A. Loy, *Chem. Mater.* 13, 3306 (2001).
- [4] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Oshuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 9611 (1999).
- [5] E. Reale, A. Leyva, A. Corma, C. Martínez, H. García, F. Rey, *J. Mater. Chem.* 15, 1742 (2005).

## ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS Nu-6(1) Y Nu-6(2)

*A. Galve (\*)*, P. Gorgojo, C. Téllez, J. Coronas, Universidad de Zaragoza,  
Dpto. Ing. Química y T.M.A., C/Maria de Luna 3, 50018, Zaragoza.  
Instituto de Nanociencia de Aragón. C/Pedro Cerbuna, nº 12, 50009, Zaragoza.  
(\*) *agalve@unizar.es*

### Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con cavidades y canales en el rango de microporos. Tanto el tamaño de los microporos como la proporción y posición de los cationes aluminio en su estructura tienen influencia directa así en la capacidad catalítica como en las propiedades de adsorción e intercambio iónico.

En este trabajo se lleva a cabo el refinamiento de las zeolitas Nu-6(2) y su precursor laminar Nu-6(1) con objeto de determinar los tamaños de celda unidad así como los diámetros de poro en muestras preparadas con diferentes relaciones Si/Al, y, de este modo, poder dilucidar en qué posición es más probable que se encuentre el catión aluminio. Para ello se utiliza el programa informático Accelrys Materials Studio 4.3 y datos de difracción de rayos X de polvo de las diferentes muestras preparadas.

### Experimental

La síntesis del precursor zeolítico Nu-6(1) se realizó según lo descrito en la bibliografía [1]. La Nu-6(2) se obtuvo por calcinación a 580 °C de la Nu-6(1).

El refinamiento de las estructuras de estos materiales zeolíticos se llevó a cabo a partir de diversos modelos y los datos de difracción de rayos X de las zeolitas Nu-6(1) y Nu-6(2) preparadas con diferentes relaciones Si/Al ( $\infty$ , 45 y 100). El presente estudio se basa en el trabajo previo de Zanardi y cols. [2], donde a partir de datos experimentales obtenidos para Nu-6(1) y Nu-6(2) con cierto contenido en aluminio se resuelve una estructura exenta de este metal. En primer lugar, se ajustó a un modelo que contuviese sólo átomos de silicio, posteriormente se introdujo aluminio en el modelo en diferentes posiciones y finalmente se dio movilidad a los tetraedros donde se encontraba el catión aluminio. Esto permite examinar la deformación de la red y de los poros como consecuencia de la inclusión del aluminio.

Para la determinación de la posición del aluminio más probable se empleó el valor de ajuste obtenido, ya que cuanto mejor es el ajuste más probable es una posición determinada. Para el caso de valores de ajuste parecidos se recurrió a estudiar las distancias de enlace y la deformación de la red tras la inclusión de aluminio. Distancias de enlace del aluminio y/o posiciones del tetraedro anormales indican que esa posición es menos probable.

## Resultados

Se refinaron con éxito las estructuras de las muestras sintetizadas de Nu-6(1) y Nu-6(2) con relaciones de Si/Al de  $\infty$ , 45 y 100, lográndose resultados aceptables en todos los casos. Para ello se ajustaron los datos de difracción de rayos X al modelo de pura sílice, y se observó cómo al aumentar el contenido de aluminio los valores de ajuste ( $R_p$ , entendido como el sumatorio de las diferencias entre la simulación y los datos experimentales de XRD) empeoraban. Se lograron refinar correctamente los modelos con aluminio alcanzándose valores de ajuste parecidos para las distintas posiciones del aluminio.

Tabla 1. Dimensiones del poro A (ver figura 1) obtenidas por el refinamiento de la Nu-6(2) con Si/Al = 45

Átomo	Distancia (Å)
O6-O6	7,04
O3-O3	7,4
O10-O10	6,84
O2-O2	5,93

Tabla 2. Dimensiones del poro B (ver figura 1) obtenidas por el refinamiento de la Nu-6(2) con Si/Al = 45

Átomo	Distancia (Å)
O6-O6	7,6
O5-O5	5,19
O1-O1	6,55
O7-O7	6,23

Los mejores resultados se obtienen definiendo como grupo móvil el tetraedro donde se sitúa el aluminio. Se vieron diferencias en algunas distancias de enlace y en las dimensiones de los poros en el caso de la zeolita Nu-6(2). En las Tablas 1 y 2 aparecen las dimensiones de poro (2 tipos de poros; A y B marcados en las Figura 1) de la estructura refinada de la Nu-6(2) sintetizada con una relación Si/Al de 45, en las tablas las distancias son entre centros atómicos de átomos equivalentes en los poros tal como se muestra en la Figura 1. Las Figuras 1 y 2 corresponden a las estructuras de la Nu-6(2) con una relación Si/Al de 45 y Nu-6(1) pura sílice obtenidas con el programa Accelrys Materials Studio 4.3 basadas en los modelos de relación Si/Al de 45 para la zeolita Nu-6(2) y relación infinita para su precursor Nu-6(1).

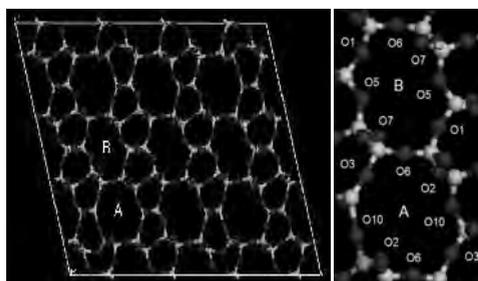


Figura 1. Modelo estructural de la Nu-6(2) obtenido a partir del programa Accelrys Materials Studio 4.3

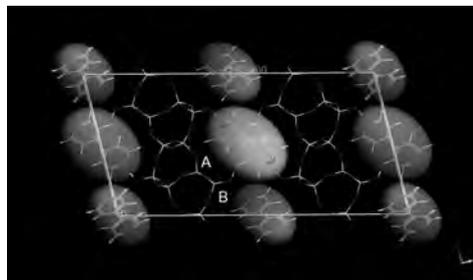


Figura 2. Modelo estructural de la Nu-6(1) obtenido a partir del programa Accelrys Materials Studio 4.3

## Agradecimientos

Se agradece la financiación del Ministerio Ciencia e Innovación (MAT2007-61028 y programa F.P.U).

## Referencias

- A. Corma, V. Fornés, U. Díaz, *Chem. Commun.* 2642 (2001).  
 S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornés, M. Brunelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 4933 (2004).

## ESTUDIOS DE COMBUSTIÓN DE ETANOL MEDIANTE CATALIZADORES PT/NANOTUBOS DE TITANIA

*A. Silvestre-Albero<sup>1</sup>, J. Silvestre-Albero<sup>1</sup> @, A. Sepúlveda-Escribano<sup>1</sup>, V. Meynen<sup>2</sup>, P. Cool<sup>2</sup>, F. Rodríguez-Reinoso<sup>1</sup>*

*1-Laboratorio de Materiales Avanzados-Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ctra. San Vicente s/n-03690, San Vicente del Raspeig*

*2- Laboratory of Adsorption and Catalysis, University of Antwerpen, B-2610 Antwerpen, Belgium*

*@: joaquin.silvestre@ua.es*

### Introducción

La eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) se puede realizar mediante diversos métodos tales como adsorción, combustión, bio-filtración, etc. El método de combustión catalítica está siendo uno de los métodos más efectivos para la eliminación de COVs debido a la elevada eficiencia energética. Una de las ventajas más notables de emplear metales nobles en la formulación de los catalizadores de combustión es la completa oxidación de los COVs. En este trabajo, el principal objetivo es la preparación y caracterización de diferentes catalizadores de Pt/Nanotubos de Titania, así como su estudio en el proceso de oxidación de etanol.

### Experimental

Los nanotubos de titania han sido preparados mediante síntesis hidrotérmica empleando anatasa o rutilo como precursores de titanio, y utilizando un lavado opcional final con una disolución de HCl [1,2]. Estas muestras han sido sometidas a un tratamiento de calcinación a 623 K durante 6h con una rampa de calentamiento de 1 K/min. Las muestras preparadas han sido caracterizadas mediante adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, análisis termogravimétrico (TG), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La caracterización de dichos soportes muestra un buen desarrollo de los nanotubos de titania, obteniéndose en todos los casos nanotubos de multi-pared.

Estos materiales han sido empleados como soportes de catalizadores de Pt. La preparación de los mismos se ha realizado mediante el método de impregnación con una disolución acuosa de Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Para determinar las condiciones óptimas de calcinación, se ha estudiado la estabilidad de los catalizadores mediante análisis termogravimétricos (TG) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los diferentes catalizadores preparados han sido caracterizados mediante adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia RAMAN, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y fluorescencia de rayos X. La técnica de fluorescencia de rayos X se utiliza como complemento a la técnica XPS dado que mediante esta última técnica no se puede cuantificar de forma precisa el porcentaje de Pt. Finalmente, los catalizadores han sido estudiados en la oxidación total de etanol en atmósfera oxidante.

## Resultados

La figura 1 muestra las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K de las muestras de catalizadores de Pt preparadas.

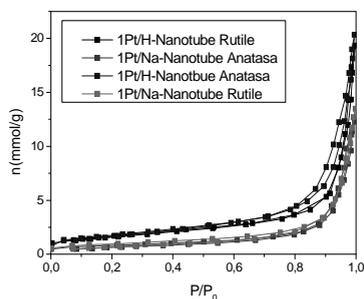


Figura 1.- Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K.

Como se puede apreciar en la figura 1, las muestras que han sido sometidas al lavado opcional con disolución acuosa de HCl presentan una ligera microporosidad. Este resultado se corrobora al observar las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión. Las muestras que no han sido sometidas al proceso de intercambio iónico con HCl presentan una mayor concentración de defectos en los tubos de titanio.

Tras analizar las propiedades texturales de las muestras, se procedió a estudiar la estructura cristalina mediante difracción de rayos X. Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX) se muestran a continuación en la figura 2.

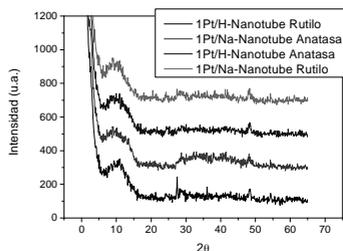


Figura 2.- Espectros de difracción de rayos X de las muestras preparadas.

De los resultados de difracción de rayos X se obtiene que las señales alrededor de  $2\theta = 10, 25, 30$  y  $49^\circ$  corresponden, según la bibliografía [3, 4], a la estructura de titanato  $H_2Ti_3O_7$ .

Finalmente y como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores preparados han sido estudiados en la combustión de un compuesto volátil como etanol en corriente de aire. El efecto de las condiciones de síntesis, así como la presencia de metal noble, tanto en la actividad como en la selectividad del proceso de combustión de etanol será discutido.

## Agradecimientos

Agradecer al MEC (Proyecto NAN2004-09267-C03-03 y MAT2007-61734) y a la red de excelencia europea NetWork of Excellence InsidePores (NMP3-CT2004-500895) por el soporte económico. A.S.A. agradece al MEC por su beca FPU y J.S.A. agradece el soporte al MEC, GV y UA (RyC2137/06).

## Referencias

- [1] K.. Tomoko, H. Masayoshi, H. Akihiko, S. Toru, A. Koic hi, *Advanced Materials* 15 (11) (1999), 1307.
- [2] O. Hsin-Hung, L. Shang-Lien, *Separation and Purification Technology* 58 (2007), 179.
- [3] J. Yu, H. Yu, *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006), 507.
- [4] L. Niu, M. Shao, S. Wang, L. Lu, H. Gao, J. Wang, *Journal of Materials Science* 43 (2008), 1510 DOI 10.1007/s10853-007-2374-3.

## HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE BUTIRONITRILLO SOBRE CATALIZADORES DE Ni SOPORTADO EN NANOESFERAS DE CARBONO Y CARBONO-NITRÓGENO

*A. Nieto-Márquez, D. Toledano, A. Romero, J.L. Valverde*

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real*

*@: antonio.nieto@uclm.es*

### Introducción

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNT) por Iijima [1], se ha desarrollado una gran labor científica en torno a los materiales nanoestructurados de carbono, como consecuencia de sus prometedoras propiedades mecánicas y electrónicas, así como de sus aplicaciones potenciales, que van desde la adsorción y la catálisis a la microelectrónica y la neurocirugía. El dopado de estos materiales con heteroátomos es una manera particularmente interesante de modificar su superficie así como sus propiedades electrónicas. La incorporación de nitrógeno en la estructura de los nanomateriales de carbono origina un incremento en su conductividad, además de mejorar la polaridad, basicidad y heterogeneidad en términos de centros hidrofílicos, así como su potencial actividad catalítica [2]. Las nanoesferas de carbono (CNS) se aíslan como un aglomerado de cuerpos esféricos de baja superficie específica ( $\approx 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) aunque de gran actividad química superficial proporcionada por las láminas de grafito parcialmente abiertas, que crean bordes en la superficie, pudiendo favorecer la adsorción de los reactivos. Por todo esto, las CNS se han propuesto como soportes prometedores en catálisis heterogénea [3], aunque actualmente existen muy pocos trabajos en bibliografía relacionados con sus aplicaciones catalíticas. En el presente trabajo, se han preparado tres catalizadores de Ni soportados en CNS con diferente contenido en nitrógeno y se han evaluado en la hidrogenación selectiva en fase de gas de butironitrilo (BTN), reacción que conduce a su correspondiente amina primaria (MBA), así como a sus aminas secundaria (DBA) y terciaria (TBA) y su imina intermedia (BBA), a través de un mecanismo por pasos de hidrogenación / condensación. Las reacciones de condensación, que determinan la selectividad global del proceso, están fuertemente influenciadas por la química superficial del soporte, lo que hace a las CNS (en tándem con su dopado con nitrógeno) materiales especialmente atractivos en esta reacción.

### Experimental

Las CNS se sintetizaron mediante pirólisis de benceno ( $\text{CNS}_B$ ), anilina ( $\text{CNS}_A$ ) y nitrobenzono ( $\text{CNS}_N$ ) y se caracterizaron mediante adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , difracción de rayos X (XRD), análisis del contenido elemental (CHN), oxidación a temperatura programada (TPO) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La función metálica (Ni) se incorporó mediante deposición-precipitación (DP, 2 % w/w) con urea como agente basicificante. Los catalizadores se sometieron a un programa de caracterización análogo a los soportes, así como a reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción por pulsos de  $\text{H}_2$  y microscopía electrónica de transmisión (TEM). El comportamiento catalítico de los tres catalizadores se evaluó en la hidrogenación en fase gas de butironitrilo a presión atmosférica en el intervalo de temperaturas 463-583 K.

## Discusión de resultados

En la Tabla 1 se muestran las propiedades físico-químicas de los soportes utilizados en este estudio. Puede observarse como en todos los casos los soportes presentaron valores de área / porosidad moderados. Todas las muestras presentaron isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> tipo IV con ciclo de histéresis, representativas de un material mesoporoso, donde los bajos volúmenes de adsorción se atribuyen a la morfología de los materiales; la esfera es el cuerpo geométrico con menor área superficial. Además, la incorporación de nitrógeno, aún en pequeñas cantidades, condujo a un descenso en la cristalinidad, tal y como se deduce a partir de los parámetros cristalinos y los análisis de TPO.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los soportes utilizados

Soporte	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>002</sub> (Å)	L <sub>c</sub> (Å)	TPO <sub>Max</sub> (K)	C (%mol)	H (%mol)	N (%mol)
CNS <sub>B</sub>	14,3	0,05	3,36	33,0	898	94,2	5,8	0
CNS <sub>A</sub>	11,8	0,03	3,36	21,9	881	92,1	4,5	3,4
CNS <sub>N</sub>	9,1	0,03	3,37	18,9	877	90,4	7,0	2,5

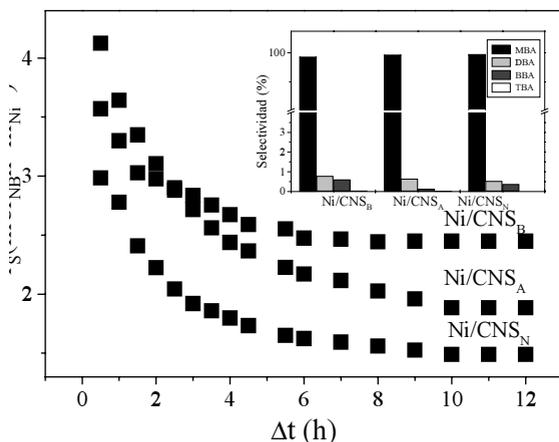


Figura 1. Actividad específica y selectividad. T= 523 K

La Figura 1 muestra cómo los tres catalizadores experimentaron un descenso en su actividad a lo largo de la reacción, alcanzando un estado estacionario alrededor de las 12 h. Las actividades específicas siguieron la secuencia Ni/CNS<sub>B</sub> > Ni/CNS<sub>A</sub> > Ni/CNS<sub>N</sub>, lo que sugiere que la presencia de nitrógeno en el soporte jugó un papel desfavorable en la hidrogenación de BTN. En todos los casos, la selectividad a la amina primaria fue cercana al 100 %. Actualmente se está llevando a cabo un estudio detallado de la superficie de los catalizadores con objeto de llegar a un mejor conocimiento de la interacción entre el BTN y los grupos nitrogenados (en su caso) del soporte.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha mediante los proyectos PBI-05-038 y PCI08-0020-1239.

## Referencias

- [1] S. Iijima, *Nature*, 354, 56 (1991).
- [2] O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin, *Science*, 266, 1683 (1994).
- [3] Z.C. Kang, Z.L. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 118, 215 (1997).

## SÍNTESIS DE NANOFIBRAS DE CARBONO A ESCALA DE PLANTA PILOTO: INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS.

*Vicente Jiménez, José Antonio Díaz, Paula Sánchez, José Luis Valverde, Amaya Romero*  
*Facultad de Ciencias Químicas / Escuela Técnica Agrícola<sup>1</sup>, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, 13071, Ciudad Real, España. Tel.: +34-926295300; Fax: +34-926295318; E-mail address: vicente.jimenez@uclm.es*

### Introducción

Los materiales carbonosos han sido encontrados en una amplia variedad de formas entre las que destaca el grafito, el diamante, los fullerenos y las nanofibras (CNFs) y nanotubos de carbono (CNTs). En particular, las nanofibras de carbono han desatado un alto interés en aplicaciones tales como adsorción, almacenamiento de hidrógeno, refuerzo de polímeros y soporte de catalizadores, debido a sus prometedoras propiedades mecánicas y electrónicas. Existen tres métodos principales para la producción de nanoestructuras de carbono: descarga por arco eléctrico, pulsos con láser y deposición química en fase vapor (CVD). Entre ellos destaca el método de deposición química en fase vapor, siendo el más sencillo, de fácil control y el más económico. Además, este método es fácil de escalar lo que favorece la reducción del coste de estos materiales y por tanto su comercialización.

El objetivo de este estudio es la producción de nanofibras de carbón a escala de planta piloto empleando el método de descomposición de etileno en fase vapor empleando catalizadores de Ni soportado sobre sílice. Distintas variables de síntesis (temperatura, relación  $H_2/C_2H_4$  y velocidad espacial) han sido estudiadas con el fin de optimizar la producción de estas nanoestructuras a gran escala. Para caracterizar las CNFs obtenidas se utilizaron las siguientes técnicas: adsorción/desorción de  $N_2$ , DRX, TGA y TEM.

### Instalación experimental

Los ensayos fueron realizados en un reactor horizontal de cuarzo de lecho fijo de 9 cm de diámetro y 100 cm de longitud situado en un horno eléctrico horizontal. El catalizador fue colocado en una góndola de cuarzo dentro de la zona caliente del reactor durante las reacciones de síntesis. Para monitorizar la temperatura del reactor se utilizó un termopar tipo K. Los caudales de hidrógeno y etileno fueron controlados por controladores másicos (Brooks Instrument, modelo 5850).

### Resultados y discusión

Los resultados obtenidos y mostrados en la Figura 1 muestran que el escalado de la planta de producción de nanoestructuras de carbón se ha desarrollado con éxito, obteniéndose mejores rendimientos. En dicha planta es posible aumentar la producción de CNFs hasta 50 veces con respecto a la planta a escala de laboratorio.

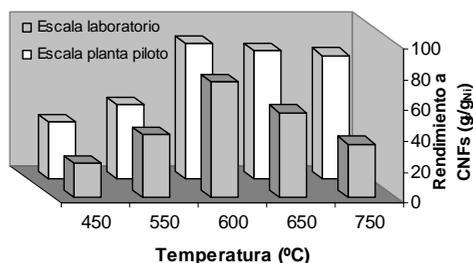


Figura 1. Comparación entre los rendimientos a CNFs obtenidos a diferentes escalas.

El rendimiento a CNFs aumentó cuando la temperatura de síntesis fue incrementada de 450 a 600 °C, obteniéndose un rendimiento de 88  $\text{g}_{\text{CNFs}}/\text{g}_{\text{Ni}}$  para una temperatura de 600 °C [1]. También, se observó que el rendimiento disminuyó cuando la temperatura fue superior a 600 °C. Este aumento del rendimiento con la temperatura de síntesis puede ser debido a un incremento de la velocidad de reacción que se produce en la superficie del catalizador. Además, a mayor temperatura, la solubilidad y difusión del carbón es mucho mayor. El rendimiento disminuye a temperaturas superiores a 600 °C debido a que se produce más rápidamente la desactivación del catalizador por la deposición de carbón.

Un aumento en la velocidad espacial provoca un aumento en el rendimiento a la formación de CNFs, aunque lleva asociada una rápida desactivación del catalizador. Este aumento en la velocidad de desactivación para valores de velocidad espacial elevada puede ser debido a una mayor velocidad en la formación de CNFs sobre la superficie del metal, que lo cubre y lo termina por desactivar. El valor óptimo de velocidad espacial para el que se obtiene la mayor cantidad de CNFs es de 1000  $\text{h}^{-1}$  [2].

Por otro lado, se ha comprobado que la presencia de  $\text{H}_2$  en el medio de reacción puede acelerar o suprimir la formación de CNFs. En los ensayos realizados se ha visto que una relación  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  de 1/4 (v/v) produce un incremento en el rendimiento de CNFs 2.5 veces superior a la cantidad obtenida en ausencia de  $\text{H}_2$  en el medio de reacción. Por tanto, una baja concentración de  $\text{H}_2$  podría ayudar a retirar el carbón que encapsula las partículas de Ni, favoreciendo la formación de CNFs. Por otro lado, una relación  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  superior o igual a 2/4 provoca una disminución en el rendimiento a CNFs, probablemente debido a una posible competición entre los reactivos por los centros activos metálicos, lo que provoca una disminución en la adsorción del  $\text{C}_2\text{H}_4$  en los centros activos dificultando su disociación [3].

Tabla 1. Variables estudiadas y propiedades físico-químicas de las CNFs.

Temperatura (°C)	Velocidad espacial ( $\text{h}^{-1}$ )	Relación $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ (v/v)	Rendimiento CNFs ( $\text{g}_{\text{CNFs}}/\text{g}_{\text{Ni}}$ )	Area BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Area microporo ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	npg
450	25000	1/4	36	286	57	7,7
550	25000	1/4	48	208	38	7,2
600	25000	1/4	88	202	25	8,6
750	25000	1/4	80	109	9	12,3
850	25000	1/4	60	68	2	12,3
600	100	1/4	2	99	10	12,2
600	1000	1/4	22	143	19	10,8
600	10000	1/4	106	200	25	8,5
600	25000	1/4	88	202	25	8,6
600	10000	Sólo $\text{C}_2\text{H}_4$	40	123	14	10,7
600	10000	0,5/4	45	147	14	9,5
600	10000	1/4	106	200	25	8,5
600	10000	2/4	69	129	14	9,5
600	10000	3/4	67	114	12	10,8

## Bibliografía

- [1] A. De Lucas, A. Garrido, P. Sánchez, A. Romero, J. L. Valverde, Ind. Eng. Chem. Res., 44 (22) (2005) 8225.  
 [2] M. L. Toebes, J. H. Bitter, A. Jos van Dillen, K. P. de Jong, Catal. Today, 76 (2002) 33.  
 [3] C. Singh, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, Carbon, 41 (2003) 359.

## CATALIZADORES DE Au SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS MIXTOS Ce-Zr PARA LA OXIDACIÓN TOTAL DE CO

O. H. Laguna<sup>@</sup>, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, José Antonio Odriozola  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla - Universidad de Sevilla  
<sup>@</sup>: oscarh@icmse.csic.es

### Introducción

La oxidación total de CO es una de las reacciones de impacto ambiental más estudiadas, en la que se han mostrado activos distintos sistemas catalíticos [1]. Los catalizadores de Au soportado presentan una alta conversión en esta reacción, especialmente a baja temperatura, que depende en gran medida de la naturaleza del soporte. Entre los más empleados, el CeO<sub>2</sub> tiene la habilidad de intercambiar oxígeno con el medio gracias a la reducibilidad reversible del Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup>, lo cual está estrechamente relacionado con la existencia, estabilidad y difusión de vacantes de oxígeno en su estructura, principalmente en su superficie. Esta propiedad se ve promovida por la incorporación dentro de la red cúbica del CeO<sub>2</sub> de iones con distinto estado de oxidación o radio iónico como el Zr<sup>4+</sup>, que por su distinta naturaleza provocan distorsiones en la red que disminuyen la energía de activación para el proceso redox Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> [2]. En el marco de lo descrito, el presente trabajo plantea la síntesis y caracterización de óxidos mixtos Ce-Zr con distintas relaciones metálicas, preparados por un método de descomposición térmica de los propionatos. Los catalizadores de Au fueron preparados a partir de estos sólidos [3] y se sometieron a caracterización y evaluación en la reacción de oxidación de CO para comparar su comportamiento catalítico con el de los respectivos soportes.

### Experimental

Los reactivos empleados fueron acetato de Ce<sup>3+</sup> y acetilacetonato de Zr<sup>4+</sup> disueltos en ácido propiónico. La resina obtenida se calcinó a 500 °C durante 2 horas. Se prepararon soportes con diferentes proporciones metálicas de Zr: 10, 25 y 50% [CeZr10, CeZr25, CeZr50]. A efectos comparativos, se preparó el CeO<sub>2</sub> sin dopar, aplicando la misma metodología. En cuanto a la fase activa, se depositó con el método de deposición-precipitación aplicando las condiciones óptimas reportadas para una carga del 1% de Au en CeO<sub>2</sub> [4]. Cada sólido resultante se secó a temperatura ambiente y se calcinó a 300 °C durante 2 horas.

### Resultados

La fluorescencia de rayos X (FRX) muestra que la incorporación de Zr corresponde con el valor nominal y por difracción de rayos X (DRX) no se aprecia la evolución de ninguna fase atribuible al ZrO<sub>2</sub>. No obstante las señales típicas del CeO<sub>2</sub>, sufren un desplazamiento en grados 2θ, debido a la incorporación efectiva del Zr en la estructura cúbica que modifica el parámetro de celda *a* como se aprecia en la Tabla 1 y a su vez, disminuye el tamaño

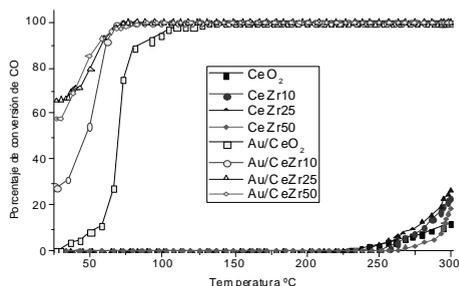


Figura 1. Actividad Catalítica en la reacción de CO

de cristalito. Los análisis por espectroscopía Raman muestran que para los soportes, el cociente entre el área de la banda de la señal de vacantes (Bv) y el área de la señal atribuida a la estructura cúbica del CeO<sub>2</sub> (Bc), se hace mayor con el aumento del dopante. Esto indica una mayor cantidad de vacantes aniónicas en función de la introducción de Zr.

Tabla 1. (FRX) Composición química, (DRX) parámetro de celda y tamaño de cristalito

Sólido	%molar Zr	%peso Au	a(Å)	T.C.( Å)
CeO <sub>2</sub>	--	--	5,405	142
CeZr10	9,8	--	5,339	81
CeZr25	25,1	--	5,347	63
CeZr50	50,2	--	5,347	62
Au/CeO <sub>2</sub>	--	1,0	5,401	148
Au/CeZr10	9,8	0,9	5,341	91
Au/CeZr25	25,1	1,2	5,348	71
Au/CeZr50	50,2	1,2	5,346	69

a = Parámetro de celda. T.C.= Tamaño de cristalito

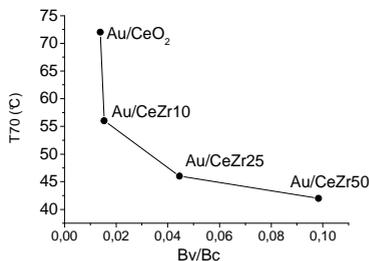


Figura 2. T70 de los catalizadores en función del contenido de vacantes del soporte

Los patrones de DRX de los catalizadores no muestran reflexiones propias del Au y éste tampoco se detecta por microscopía electrónica de transmisión (TEM), lo que indica un tamaño de partícula que puede estar alrededor de 2 nm [5]. De otro lado, la espectroscopía Raman de los catalizadores revela que la señal de vacantes prácticamente desaparece tras el depósito de la fase activa y teniendo en cuenta que en todos los catalizadores la carga de este metal es prácticamente la misma (Tabla 1), los resultados sugieren que las vacantes actúan como sitios de nucleación de las partículas de Au. Con el incremento de la proporción de Zr se hace mayor el número de vacantes o puntos de anclaje que favorecen la formación de partículas de Au más pequeñas [6].

En cuanto a la actividad en la reacción de CO, es evidente que los catalizadores con Au muestran un aumento considerable en su conversión total de CO respecto a la de los correspondientes soportes (Figura 1). En relación a la influencia de las vacantes del soporte en la actividad catalítica, para efectos comparativos, se representa la temperatura a la que se alcanza el 70% de conversión de CO (T70) en función de la relación Bv/Bc en la Figura 2. Se aprecia que a medida que el respectivo soporte posee más vacantes, la T70 del catalizador disminuye.

## Conclusiones

El dopaje del CeO<sub>2</sub> con Zr produce una modificación estructural de dicho óxido y favorece la creación de vacantes de oxígeno, que es proporcional a la cantidad de Zr introducida. A su vez, las vacantes actúan como sitio de anclaje del Au, favoreciendo e incrementando la conversión de CO, especialmente a bajas temperaturas porque el tamaño de las partículas de la fase activa es menor

## Agradecimientos

O.H. Laguna agradece la financiación económica al MIC mediante la beca MAT2006-12386-C05

## Bibliografía

- [1]. M.I. Domínguez, et al., Appl Catal B: Environ (2008), doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.016
- [2]. F. J. Pérez-Alonso, I. Melián-Cabrera, M. López, F. Kapteijn, J.L.G. Fierro, J. of Catal., 239, 2006, 340 – 346.
- [3]. H. Provendier, C. Petit, J.-L. Schmitt, A. Kiennemann. J Mater Sci, 34, 1999, 4121 – 4127
- [4]. M.I. Domínguez, M. Sánchez, M.A. Centeno, M. Montes, J.A. Odriozola, Appl. Catal. A., 302, 2006, 96-103
- [5]. M.A. Centeno, C. Portales, I. Carrizosa, J.A. Odriozola, Catal Lett., 102, 2005, 289
- [6]. F. Romero-Sarria, A. Penkova, L.M. Martínez, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, J.A. Odriozola. App. Catal B. 84, 2008. 119-124.

## CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN ÓXIDOS DE Fe PARA LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO

\*M.R. Sun Kou<sup>1</sup>, \*\*G. Picasso<sup>2</sup>, G. Gómez<sup>3</sup>, E. Hermoza<sup>2</sup>, A. López<sup>2</sup>, M. P. Pina<sup>3</sup>, J. Herguido<sup>3</sup>,  
<sup>1</sup>Pontificia Universidad Católica del Perú, <sup>2</sup>Universidad Nacional de Ingeniería (Lima-Perú),  
<sup>3</sup>Universidad de Zaragoza-España. \*[msun@pucp.edu.pe](mailto:msun@pucp.edu.pe), \*\*[gpicasso@unizar.es](mailto:gpicasso@unizar.es)

### Introducción

En un trabajo previo, arcillas pilaradas con Al y Ti se han aplicado como soportes catalíticos de catalizadores basados en óxidos mixtos de Fe-Mn, en la combustión total de n-hexano [1]. En éste se determinó que la actividad de los catalizadores soportados fue superior a la mostrada por el soporte solo (arcilla pilarada). El objetivo principal de este estudio es la síntesis de catalizadores basados en nanopartículas de óxido de Fe. En este trabajo se ha analizado la influencia de la estructura laminar de la arcilla como soporte de las nanopartículas, el posicionamiento del Fe en la superficie externa o en la interlámina en la forma de un pilar y el efecto de la interacción metálica Fe-Mn, en la actividad catalítica para la combustión de n-hexano.

### Preparación y caracterización de muestras

La síntesis de las nanopartículas fue realizado mediante el método sol-gel a partir de un precursor a base de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (MERCK) [2]. El material de partida para los soportes fue una bentonita suministrada por la empresa Agregados Calcáreos (Perú) y que fue purificada hasta obtener la fracción montmorrilonítica  $\leq 2 \mu\text{m}$ . Adicionalmente, se han preparado arcillas pilaradas con Al (Al-PILC), Ti (Ti-PILC) y Fe (Fe-PILC) [3 - 5]. Para estudiar el efecto cooperativo del Mn, se han preparado catalizadores de FeMn equimolar soportados en Al-PILC (FeMn/Al-PILC) y Ti-PILC (FeMn/Ti-PILC) [1]. Las condiciones de calcinación utilizadas en todos los casos han permitido obtener materiales térmicamente estables [1]. Se emplearon 2 métodos de introducción de las nanopartículas a la estructura de la bentonita: Método 1 (NPS Fe/bent-método 1) a partir de una suspensión acuosa de bentonita y una solución en ácido acético del metal de Fe [2] y Método 2 (NPS Fe/bent-método 2), que consiste en una mezcla física de la arcilla con las nanopartículas de Fe previamente preparadas con un agente surfactante (ácido láurico) [6].

Los análisis XRD y de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de las muestras pilaradas evidenciaron la formación de pilares estables y con alta área superficial, con excepción del Fe-PILC que presentó una estructura delaminada. Con relación al área, el orden decreciente de los materiales pilareados fue: Ti-PILC > Fe-PILC > Al-PILC. La incorporación de la fase activa Fe-Mn en los soportes de Ti-PILC y Al-PILC produjo en todas las muestras una reducción de la superficie total y una disminución de los espaciados basales  $d_{001}$ , sin alterar la matriz estructural de la arcilla de partida. De acuerdo con los resultados de XRD y TEM, las nanopartículas de óxido de Fe formaron fase  $\alpha$ -hematita, con un tamaño medio de partícula de 9 nm.

## Actividad catalítica de los catalizadores en la combustión de n-hexano.

Las reacciones de combustión catalítica de n-hexano se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo tubular de cuarzo (8 mm de diámetro interno), que opera a presión atmosférica. Todos los ensayos se realizaron con una concentración de n-hexano de 2000 ppmv y una velocidad espacial basada en la masa de catalizador y caudal total (WHSV) de  $80 \text{ h}^{-1}$ . Las condiciones experimentales empleadas para los ensayos respecto al Fe se ajustaron para asegurar condiciones equivalentes por gramo de sólido total. El sistema experimental utilizado para la alimentación del compuesto orgánico, así como el método de análisis y las condiciones específicas de los ensayos han sido descritos previamente [7].

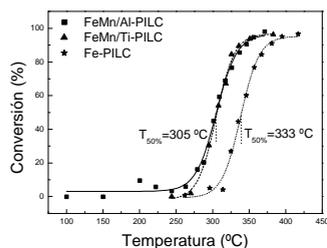


Figura 1.- Curvas de actividad de FeMn/Al-PILC, FeMn/Ti-PILC v Fe-PILC

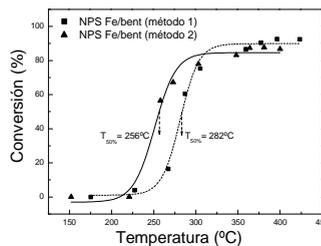


Figura 2.- Curvas de actividad de las nanopartículas de óxido de Fe soportadas en bentonita (métodos 1 y 2)

La fase mixta Fe-Mn soportada sobre las arcillas pilaradas mostró mayor actividad catalítica que Fe-PILC, que se evidenció por el efecto cooperativo del Mn (figura 1). Este efecto podría asociarse con las propiedades redox del Mn y la facilidad de movilidad del oxígeno superficial. La estructura delaminada y la fuerte interacción del Fe con la estructura de la arcilla, en la muestra Fe-PILC, pudieron ser las causantes de su menor actividad. Sin embargo, se obtuvieron mejores rendimientos cuando esta interacción fue menor, como en el caso de las nanopartículas de óxido de Fe preparadas con un surfactante (medio no polar) soportadas sobre bentonita natural (figura 2).

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero brindado por: CONCYTEC (Proyecto PROCYT 330-2007), DAI-PUCP (Proyecto DAI-4015), Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias-UNI y la AECI (Proyecto A-011226/07).

### Referencias

- [1] G. Picasso, M.R. Sun Kou, M.P. Pina, J. Herguido, S. Irusta, R. López, G. Apolinario, G. Arzamendi, L. Gandia, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 73, N° 2, 66 - 84 (2007).
- [2] J. Li, Z. Mu, X. Xu, H. Tian, M. Duan, L. Li, Z. Hao, S. Qiao, G. Lu G., *Microporous and Mesoporous Mat.* 114, 214-221, (2008).
- [3] P. Cañizares P., J.L. Valverde, M.R. Sun Kou, C.B. Molina, *Microporous and Mesoporous Mat.* 29, 267-281, (1999).
- [4] J.L. Valverde, A. Lucas, F. Dorado, M.R. Sun Kou, P. Sanchez, A. Asencio, A. Garrido, A. Romero A., *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, , 2783-2790 (2003).
- [5] J. L. Valverde, A. Romero, R. Romero, P. B. García, M.L. Sanchez, I. Asencio, *Clays Clay Min.* 53 (6), 613 (2005).
- [6] C. Yagüe, M. Moros, V. Grauzá, M. Arruebo, J. Santamaría, *Chem. Eng. J.* 137, 45-53 (2008).
- [7] G. Picasso G., M. Gutiérrez, M.P. Pina, J. Herguido, *Chem. Eng. J.* 126, 119-130 (2007).

## ACIDEZ SUPERFICIAL DE CATALIZADORES CARACTERIZACIÓN POR MICROCALORIMETRÍA DE ADSORCIÓN (ELECCIÓN DE LA MOLÉCULA SONDA)

*J.M. Guil, J.A. Perdigón-Melón<sup>§</sup>. Instituto de Química Física "Rocasolano", CSIC.  
Serrano, 119. 28006-Madrid. J.M.Guil@iqfr.csic.es*

Una buena parte de la catálisis industrial transcurre mediante catálisis ácida. La caracterización de los centros ácidos superficiales implica determinar: i) su número y ii) fuerza, y iii) el tipo de acidez, Brønsted o Lewis. A ello hay que añadir, en el caso de catalizadores porosos, el conocer si las moléculas que intervienen en la reacción catalítica pueden acceder a esos centros. La microcalorimetría de adsorción permite determinar las dos primeras características por medida directa del calor diferencial de adsorción de moléculas sonda básicas en función del recubrimiento. El uso habitual de bases fuertes, amoniaco o piridina, puede llevar a resultados erróneos ya que los sitios más débiles detectados son inactivos en reacción. Más aún, moléculas pequeñas, como amoniaco, pueden llegar hasta sitios ácidos fuertes situados en poros estrechos, inaccesibles a las moléculas reactantes.

En este trabajo se propone el empleo de la microcalorimetría para caracterizar la acidez de catalizadores, usando hidrocarburos lineales y aromáticos. Estas moléculas sonda evitan las dos condiciones criticadas más arriba: su basicidad y tamaño son similares a los de muchos reactantes orgánicos. De hecho, son con frecuencia reactantes de reacciones catalíticas industriales. En nuestra experiencia, estas moléculas sonda de diferente tamaño han demostrado su utilidad en el estudio de la red porosa de zeolitas de nueva síntesis, de estructura cristalográfica aún no determinada [1,2].

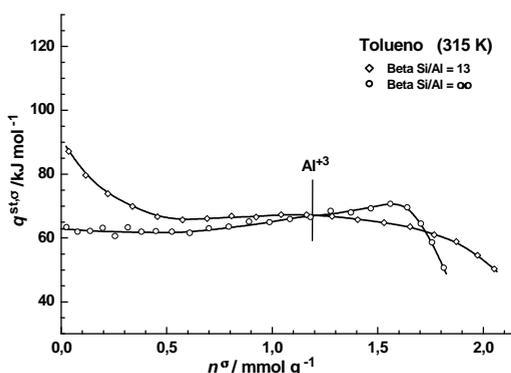


Figura 1. Calor de adsorción de tolueno en zeolita beta, con y sin aluminio

La Figura 1 muestra las isoterma calorimétricas diferenciales (calor diferencial de adsorción vs. cantidad adsorbida) para la adsorción de tolueno en dos zeolitas beta, con y sin Al en la estructura. Como es usual en materiales microporosos, hay un amplio intervalo de recubrimiento con valores elevados del calor de adsorción, que corresponde al llenado de los microporos; la caída final marca la conclusión del mismo. A continuación tiene lugar la adsorción en mesoporos (interparticulares en este caso). El hecho importante a recalcar es la presencia de calores elevados a bajo recubrimiento, 0-0,55 mmol/g, en el caso de la muestra con Al. La zeolita que sólo es sílice no presenta esta característica. Esto demuestra que el tolueno detecta una parte de los centro ácidos, los más fuertes, del total que tiene la muestra (1,19 mmol/g).

<sup>§</sup> Actual address: Universidad de Alcalá de Henares

La Figura 2 presenta el calor diferencial de adsorción de piridina, acetonitrilo y tolueno en zeolita ZSM-11 que posee Al en su estructura (0,64 mmol/g). La cantidad total que llena los microporos de esta muestra depende del tamaño del adsorbato (molécula sonda) empleado. Es muy elevada para el acetonitrilo, y algo más elevada para la piridina que para el tolueno. Los tres adsorbatos presentan calores de adsorción elevados a bajo recubrimiento, aunque con diferencias importantes.

En el caso de la piridina, una molécula muy básica, alcanzan valores muy elevados. Decrecen luego sobrepasando el número de centros ácidos, sin llegar a alcanzar un "plateau". Aunque con dificultad, se pueden diferenciar dos zonas en la curva  $q^{st,\sigma} - n^\sigma$ , que han de corresponder a dos grupos de centros ácidos (0-0,21-0,74 mmol/g). Los valores del calor de adsorción son claramente más bajos para el acetonitrilo y el tolueno, aunque más elevados para el primero. Todos estos resultados aparecen resumidos en la Tabla 1.

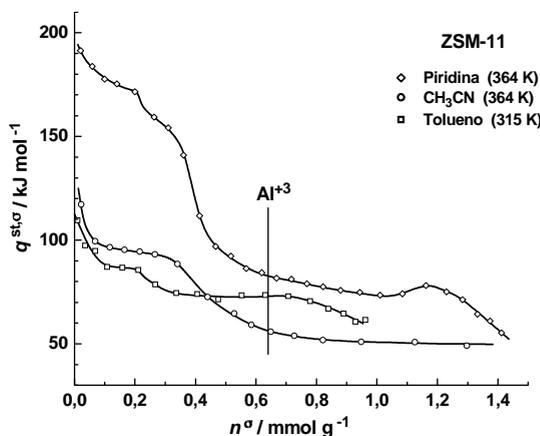


Figura 2. Calor de adsorción de piridina, acetonitrilo y tolueno en zeolita ZSM-11

Tanto la piridina como el acetonitrilo detectan todos los centros ácidos, mientras que el tolueno sólo valora una parte de ellos. Pero, más importante aún, la cantidad de sitios más fuertes detectados por el tolueno y la piridina, muy probablemente los más activos en reacción, es la misma, 0,21 mmol/g, si bien el valor queda mucho mejor definido con tolueno. (En el caso del acetonitrilo la cantidad consumida es algo mayor, 0,29 mmol/g, debido a que el menor tamaño de la molécula produce una estequiometría  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{sitio ácido}$  mayor que 1).

Tabla 1. Cantidad adsorbida e intervalo de calores de adsorción en las dos zonas

	Piridina	Cianonitrilo	Tolueno
Zona 1	mmol/g 0-0,21 (kJ/mol) (197-172)	0-0,29 (181-124)	0-0,21 (160-113)
Zona 2	mmol/g 0,21-0,74 (kJ/mol) (172-80)	0,29-0,82 (124-51)	0,21-0,39 (113-90)

La principal conclusión alcanzada en este trabajo es que la caracterización del número y fuerza de los centros ácidos de un catalizador se debe realizar con moléculas sonda similares a las que toman parte en la reacción catalítica. De experimentos de adsorción y postadsorción con varios de estos adsorbatos de diferente tamaño se obtiene información sobre la accesibilidad, e incluso la situación, de los centros ácidos.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la Comunidad Autónoma de Madrid (Programa MOSSNOHO, S0505/ESP-0299) y al Instituto de Tecnología Química de Valencia, CSIC-UPV, por el suministro de las muestras de zeolitas.

#### Referencias

- [1] J.M. Guil, R. Guil-López, J.A. Perdígón-Melón, A. Corma, *Microporous Mesoporous Mat.*, 22, 269, (1998).
- [2] A. Corma, A. Chica, J.M. Guil, F.J. Llopis, G. Mabilon, J.A. Perdígón-Melón, S. Valencia, S., *J. Catal.*, 189 (2000) 382.

## LANIO<sub>3</sub> PARA EL REFORMADO SECO DE METANO. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS.

R. Pereñíguez, V.M. González-delaCruz, A. Caballero, J.P.Holgado\*. *Inst. de Ciencia de Materiales y Dpto. Quím. Inorgánica, (CSIC-US), Av. Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla*  
@: [holgado@icmse.csic.es](mailto:holgado@icmse.csic.es)

### Introducción

El reformado seco de metano se utiliza para obtener gas de síntesis con una relación baja de H<sub>2</sub>/CO, útil para la obtención de diversos productos químicos. Además, dada la existencia de yacimientos de gas natural que contienen CO<sub>2</sub>, la aplicación de este proceso en la misma explotación permitiría eliminar la emisión de estos gases de efecto invernadero. Los catalizadores basados en Ni, presentan la mejor relación entre coste y rendimiento aunque el principal problema de este tipo de sistemas es la desactivación debido a la deposición de coque. Por tanto la mejora de la estabilidad de estos catalizadores se plantea como un gran desafío. En este sentido, existe una línea abierta que sostiene la utilización de perovskitas para el reformado de CH<sub>4</sub> (principalmente para el reformado seco) dedicándole especial atención a LaNiO<sub>3</sub>. A pesar de que este compuesto presenta, en general, un buen comportamiento en la mayoría de los trabajos, todavía hay aspectos polémicos como la reducibilidad, la presencia de otras fases y el tamaño de las partículas de Ni en la fase activa Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (obtenida al reducir la fase perovskita). De acuerdo con un trabajo nuestro anterior, creemos que la mayoría de estas controversias se pueden explicar en función de los distintos métodos de preparación y de las diferencias microestructurales que se obtienen. Como objetivo de este trabajo, nos planteamos estudiar el efecto que tiene el método de síntesis en las propiedades y la actividad catalítica como precursor para el reformado seco de CH<sub>4</sub>. El sistema precursor LaNiO<sub>3</sub> se ha preparado por cuatro métodos y caracterizado.

### Experimental

La “perovskita” LaNiO<sub>3</sub> se preparó por los siguientes métodos: spray pirólisis (*sp*), hidrotermal (*ht*), combustión (*cm*) y un método combinado, que lo hemos denominado spray pirólisis-combustión (*spcm*). En el método de spray pirólisis (LaNiO<sub>3</sub>-*sp*) se parte de una solución acuosa de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que se nebuliza y pasa a través de dos hornos en serie a 250 °C y 600 °C respectivamente, formándose un polvo que luego es calcinado al aire a 600 °C. La síntesis hidrotermal (LaNiO<sub>3</sub>-*ht*) tiene lugar a una temperatura relativamente baja (230 °C, 24h) a partir de una disolución acuosa de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ácido cítrico y CTAB en un autoclave de acero inoxidable con un vaso de teflón. El sólido obtenido tras lavado, se calina a 600°C. En el método de combustión (LaNiO<sub>3</sub>-*cm*) se parte de una disolución acuosa de los nitratos de La y Ni, añadiendo la cantidad correspondiente de ácido cítrico, mediante un suave calentamiento se obtiene un gel, que tras aumentar la temperatura produce un proceso de autocombustión. El polvo obtenido se calina también a 600 °C para eliminar los restos

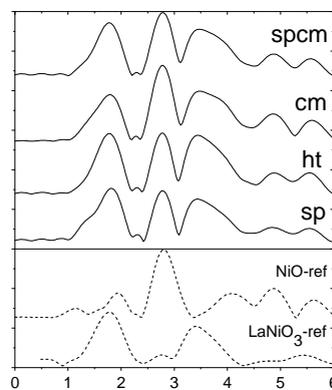


Figura 1.- FT R(A)

carbonosos. Por último, en el caso del método combinado de spray pirólisis y combustión ( $\text{LaNiO}_3\text{-spcm}$ ) se empleó el mismo dispositivo expuesto para  $\text{LaNiO}_3\text{-sp}$  pero añadiendo ácido cítrico a la disolución precursora, para formar una mezcla “oxidante-reductor” como en la preparación de  $\text{LaNiO}_3\text{-cm}$ .

Las muestras han sido caracterizadas ampliamente mediante SEM, XRD, TPR, TEM, etc, empleando condiciones similares a las encontradas en la bibliografía. Las medidas catalíticas se realizaron a presión atmosférica, con 20 mg de catalizador pre-reducido *in situ*, utilizando una mezcla gaseosa  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$  con una velocidad espacial de 300000 ml/h.g. Los espectros XAS se registraron en modo transmisión en la línea SuperXAS del sincrotrón SLS (Villigen, Suiza).

### Resultados y discusión

Se determinó por DRX la presencia de la fase romboédrica de  $\text{LaNiO}_3$  en los cuatro sistemas preparados y sólo una pequeña contribución de las fases  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  tetragonal y  $\text{NiO}$  cúbico en la  $\text{LaNiO}_3\text{-cm}$ . En la Figura 1 se presentan las Transformadas de Fourier obtenidas por espectroscopía XAS de  $\text{LaNiO}_3$  preparadas por *sp*, *ht*, *cm* y *spcm* y las referencias de  $\text{LaNiO}_3$  [2] y  $\text{NiO}$ . En todos los sistemas se observan 3 picos principales a 1.8, 2,8 y 3.4 Å. Al comparar con la FT de la referencia  $\text{LaNiO}_3$ , es posible asignar el primer y tercer pico a las esferas de coordinación Ni-O y Ni-La respectivamente, de la estructura perovskita. Por el contrario, la esfera central a 2.8 Å corresponde a la distancia Ni-Ni para el  $\text{NiO}$ . Si bien esta fase  $\text{NiO}$  no fue detectada por DRX. Esto indica el carácter amorfo del  $\text{NiO}$ , de acuerdo también con la presencia de un proceso de reducción a baja temperatura observado en todos los TPRs de las muestras. La fase amorfa de  $\text{NiO}$  se detecta claramente en todas las muestras, pero destaca en el caso de  $\text{LaNiO}_3\text{-cm}$ . A partir de los datos de FTs, en particular de la relación de intensidades entre los picos 1 y 3, se puede obtener también información del grado de amorfización en la fase  $\text{LaNiO}_3$ .

En la Tabla 1 se muestra la actividad catalítica para el reformado seco de  $\text{CH}_4$  a 800 °C, indicando la conversión de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  a  $t=0$  y  $t=12\text{h}$  y la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ . A pesar de que los catalizadores obtenidos por *sp*, *ht* y *spcm* son bastante activos y presentan una buena estabilidad durante 12 horas, se han encontrado diferencias significativas en conversión y selectividad.

Tabla 1. Conversiones y selectividad de  $\text{LaNiO}_3$  para el reformado seco de metano a 800 °C

$\text{LaNiO}_3$ pre-reducido	$X_{\text{CH}_4}$ (%) $t=0$	$X_{\text{CH}_4}$ (%) $t=12\text{h}$	$X_{\text{CO}_2}$ (%) $t=0$	$X_{\text{CO}_2}$ (%) $t=12\text{h}$	$\text{H}_2/\text{CO}$
Sp	81	81	92	92	0.87
Ht	96	96	96	96	1.00
Cm	23	37	37	54	0.63
<b>Spcm</b>	95	96	96	97	0.99

Las diferencias observadas pueden correlacionarse, con los distintos datos obtenidos al caracterizar las muestras, tales como la reducibilidad, la presencia de  $\text{NiO}$  amorfo, el grado de amorfización de la fase  $\text{LaNiO}_3$ , el tamaño de las partículas de Ni (al reducir  $\text{LaNiO}_3$ ) o proporción de Ni expuesto. Aunque no hay un parámetro único que parezca controlar la eficiencia de las muestras, es cierto que a mayor contribución de la fase de  $\text{NiO}$  amorfo, menor es la conversión y selectividad del sistema. Este  $\text{NiO}$ , al no estar en contacto con  $\text{La}_2\text{O}_3$ , podría dar lugar a partículas mayores, lo que resultaría en la menor eficiencia observada.

### Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia de España por la financiación de los proyectos de investigación ENE2004-01660 y ENE2007-67926-CO2-01 y por la concesión de una beca predoctoral, asimismo al personal de la línea SuperXAS del SLS por su colaboración

### Referencias

- [1] Germán Sierra Gallego, Catherine Batiot-Duperyrat et al; App.Catal.A, 334 (2008) 251  
 [2] M. C. Sánchez, J. García et al; Phy.Rev.B, 65 (2002) 144409

## OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO SOBRE Au/Ce<sub>0.50</sub>Tb<sub>0.12</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2-x</sub>. INFLUENCIA DE LA PRE-REDUCCIÓN CON H<sub>2</sub>

*E. del Río, M. López de Haro, J. M. Cies, G. Blanco, J.J. Delgado, J.J. Calvino, J. M. Pintado, S. Trasobares, S. Bernal, Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro. Puerto Real (Cádiz). [eloy.delrio@uca.es](mailto:eloy.delrio@uca.es), [serafin.bernal@uca.es](mailto:serafin.bernal@uca.es)*

### Introducción:

Desde que los trabajos pioneros de Haruta pusieran de manifiesto la excepcional actividad de los catalizadores de Au altamente disperso hacia la reacción de oxidación de CO (1), el interés por estos materiales ha crecido de una manera extraordinaria. En particular, los catalizadores de oro soportado sobre diversos óxidos a base de cerio han sido objeto de una intensa investigación, en la que se ha demostrado su alta actividad en los procesos que tienen lugar en los dispositivos de generación de hidrógeno destinado a la alimentación de pilas de combustible (2,3).

En este trabajo se investiga un nuevo catalizador de oro soportado sobre un óxido mixto de Ce-Zr dopado con Tb: Au(1.5%)/Ce<sub>0.50</sub>Tb<sub>0.12</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2-x</sub>. Se ha estudiado la influencia que ejercen diversos pre-tratamientos de activación sobre su comportamiento en la reacción de oxidación de CO. Las condiciones de pre-tratamiento modifican drásticamente la actividad del catalizador. El efecto es sin embargo reversible. En la comunicación se analizan e interpretan sus posibles causas.

### Resultados y Discusión:

El catalizador de Au(1.5%)/Ce<sub>0.50</sub>Tb<sub>0.12</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2-x</sub> se preparó mediante precipitación-deposición, a partir de una disolución acuosa de H[AuCl<sub>4</sub>] y urea como agente precipitante (4). El óxido mixto utilizado como soporte se preparó a partir de una muestra Grace-Davison de alta superficie BET (100 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), sometida posteriormente a una rutina de envejecimiento térmico tipo SR-MO (5). El proceso de preparación se completó con una etapa de lavado hasta eliminación de cloruros, y otra de secado en estufa a 110°C, durante 10h. Esta muestra se designará en lo sucesivo como catalizador fresco Au/CTZ-SO. Su superficie BET fue de 24.8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.

Antes de realizar los ensayos de actividad, la muestra fresca se sometió a dos pre-tratamientos diferentes: a) Oxidación en flujo de O<sub>2</sub> (5%)/He a 250°C (1h); y b) Reducción en flujo de H<sub>2</sub> (5%)/Ar a 200°C (1h). En ambos casos el pre-tratamiento aplicado se completó con un calentamiento en flujo de He a la temperatura de oxidación o reducción, durante 1h, seguido de enfriamiento hasta 25°C en ese mismo flujo. Finalmente, los catalizadores pre-tratados se pusieron en contacto a 25°C con una corriente de O<sub>2</sub>(5%)/He, y se enfriaron hasta -40°C, temperatura a la que se inició el ensayo catalítico. Las muestras resultantes se designarán en lo sucesivo como a) OE250; y b) RE200. Los ensayos de actividad se realizaron en las condiciones siguientes: cantidad de catalizador: 25 mg diluidos con 100 mg de cuarzo molido; flujo de O<sub>2</sub>(5%)/He: 12 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, flujo de CO(5%)/He: 20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, y flujo de He: 68 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C·min<sup>-1</sup>.

Como se observa en la Figura 1, las condiciones de pre-tratamiento afectan de forma muy severa a la actividad del catalizador. Con gran diferencia, la muestra más activa resulta ser la

OE250. Debe señalarse, no obstante, que la desactivación observada en la muestra RE200 es reversible. En efecto, si se aplica a RE200 un tratamiento de re-oxidación a 250°C (1h), se produce la completa regeneración del catalizador, cuyo comportamiento acaba siendo similar al de la muestra OE250. Con el fin de racionalizar este efecto, las dos muestras del catalizador se han estudiado mediante microscopías electrónicas HAADF-STEM y HREM. A partir del primero de estos estudios se han determinado las correspondientes distribuciones de tamaño de nano-partícula de Au y dispersión metálica asociada, que resultó ser del 33.2% para OE250 y del 34.3% para RE200. Estos datos indican que el pre-tratamiento aplicado no afecta de manera drástica a la dispersión, y por consiguiente, que no es la sinterización de la fase metálica el origen del efecto observado. Por el contrario, las imágenes HREM de la muestra RE200, indican claramente la existencia de partículas de Au cubiertas con una fina capa amorfa, cuya naturaleza carbonosa pudo confirmarse mediante nano-análisis EELS, y espectroscopía XPS. Este dato claramente demuestra que la desactivación tiene su origen en el envenenamiento por carbón. La reversión del efecto mediante re-oxidación del catalizador a 250°C podría interpretarse, por tanto, en términos de la oxidación de la película carbonosa.

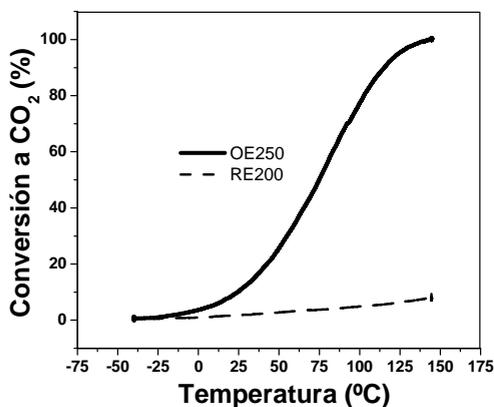


Figura 1.- Oxidación catalítica de CO sobre las muestras a) OE250 y b) RE200

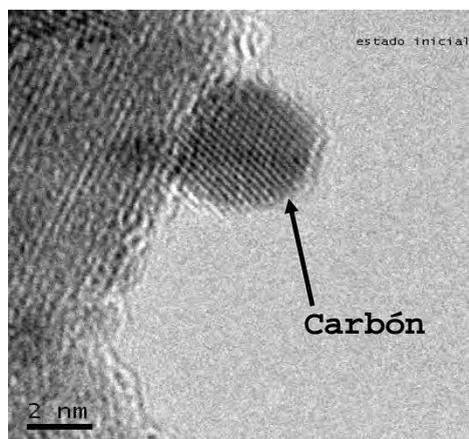


Figura 2. Imagen de HREM de la muestra RE200. Evidencia del envenenamiento por carbón.

**Agradecimientos:** Este trabajo ha sido financiado por MICINN/FEDER-EU (Proyecto MAT2008-00889-NAN), y la Junta de Andalucía (Grupos FQM-110 y FQM-334). Agradecemos a Grace-Davison la donación del óxido mixto CTZ.

#### Referencias:

- [1] G.C.Bond, C.Louis y D.T.Thompson, *Catalysis by Gold*, en Catalytic Science Series, Imperial College Press, Londres, 2006.
- [2] J.Guzman, S.Caretin, J.C.Fierro-Gonzalez, Y.Hao, B.C.Gates, A.Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4778 (2005).
- [3] R.Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 5483 (2006).
- [4] R.Zanella, S.Giorgio, C.R.Henry, C.Louis, *J. Phys. Chem. B* 106, 7634 (2002).
- [5] S.Kinge, C.Urgeghe, A.De Battisti, H.Bonnemann, *Appl. Organometal. Chem.* 22, 49 (2008).

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ORGANOSÍLICES MESOPOROSAS MODIFICADAS CON TITANIO

*M. I. López, M. D. Esquivel, M. A. Carmona, M. Mora, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra. Nacional IV-A, km. 396, 14014 Córdoba, España*  
@: q12lomam@uco.es

### Introducción:

Los materiales mesoporosos híbridos orgánico-inorgánicos han recibido mucha atención en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones en muchos campos de la Ciencia [1]. Para obtener sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos orgánicos se pueden seguir tres rutas sintéticas: “grafting”, co-condensación y utilización de precursores disilánicos (PMOs). Estos últimos son los materiales mesoestructurados con mayor contenido orgánico incorporado a la estructura; por este motivo, hemos sintetizado una serie de organosílices mesoporosas modificadas con titanio, utilizando como agente director de estructura un surfactante no iónico [2]. Estos sólidos, genéricamente Ti-PMOs, se han comparado con sus equivalentes inorgánicos.

### Síntesis:

Para llevar a cabo la síntesis de estos sólidos se adicionaron 19,6 mL de disolución de HCl al 35% a 279 mL de agua destilada. A continuación, se añadieron con agitación continua 6,0 g de Brij 76 y la mezcla resultante se agitó a 50° C durante 24 h. Una vez transcurrido este tiempo, se adicionaron gota a gota las cantidades correspondientes de BTESB [bis(trietoxisilil)benzeno], TEOS (tetraetilortosilicato) e isopropóxido de titanio, manteniéndose la agitación a 50° C durante 24 h más. Seguidamente, la mezcla se calentó a 90° C durante 24 h sin agitación. Finalmente, el sólido se recuperó por centrifugación y se secó. Este sólido se sometió a un proceso de eliminación del surfactante con ácido y alcohol a reflujo.

Tabla 1: Relaciones molares utilizadas en las síntesis de las distintas sílices modificadas con Ti

SÓLIDO	BTESB (mol)	TEOS (mol)	Isopropóxido de titanio (mol)
95BTESB-5Ti	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0	$2,2 \cdot 10^{-3}$
90BTESB-10Ti	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0	$4,6 \cdot 10^{-3}$
75BTESB-25Ti	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0	$1,4 \cdot 10^{-2}$
95TEOS-5Ti	0	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
90TEOS-10Ti	0	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
75TEOS-25Ti	0	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

### Caracterización:

Los sólidos sintetizados por el método anteriormente descrito han sido caracterizados por DRX, FT-IR, ATG/ATD, BET, etc. A modo de ejemplo, en la figura 1 se dan los difractogramas de rayos X de las organosilices sintetizadas utilizando BTESB, mostrando su estructura mesoporosa, y en la figura 2 se muestran los espectros FT-IR de todas las organosilices.

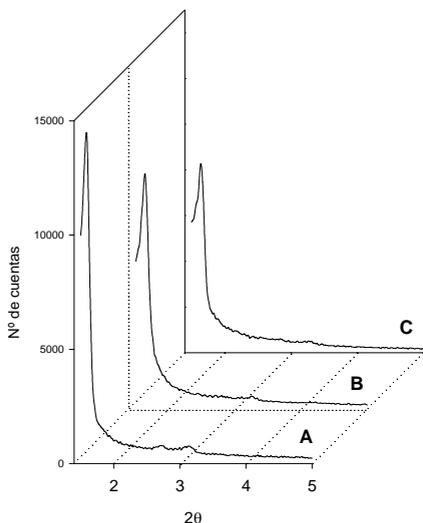


Figura 1: Espectros DRX de las organosilices:  
A) 95BTESB-5Ti, B) 90BTESB-10Ti, C) 75BTESB-25Ti

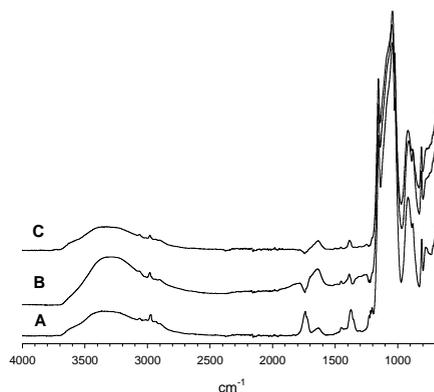


Figura 2: Espectros FT-IR de las organosilices:  
A) 95BTESB-5Ti, B) 90BTESB-10Ti, C) 75BTESB-25Ti

Tabla 2: Propiedades texturales de los distintos sólidos

SOLIDO	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)
95BTESB-5Ti	983	34,0
90BTESB-10Ti	970	38,3
75BTESB-25Ti	902	37,5
95TEOS-5Ti	959	36,0
90TEOS-10Ti	1161	37,5
75TEOS-25Ti	1115	34,3

Como observamos, los espectros DRX permiten afirmar que estos sólidos presentan una estructura mesoporosa hexagonal. Por otra parte, presentan una elevada superficie específica ( $\approx 1000$  m<sup>2</sup>/g) y una distribución de tamaño de poro estrecha (34-39 Å).

Estos sólidos se han utilizado como catalizadores en reacciones de epoxidación de olefinas, mostrando excelentes resultados catalíticos, tanto de actividad como de selectividad.

### Agradecimientos:

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el MEC (Proyecto MAT2006-04847), la Junta de Andalucía (Proyecto de Excelencia P06-FQM-01741) y los Fondos Feder.

### Referencias:

- [1] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3216 (2006).
- [2] J. A. Melero, J. Iglesias, J. M. Arsuaga, J. Sainz-Pardo, P. de Frutos, S. Blazquez, *J. Mater. Chem.*, **17**, 377 (2007)

## PREPARACION DE LÍQUIDOS IÓNICOS SOPORTADOS Y SU FUNCIONALIZACION CON ORO

*S. Ivanova\*, R.S. Avellaneda, O. Sanz, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola.  
Departamento de Química inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales, US-CSIC, Avda  
Americo Vespucio 49. 41092 Sevilla  
@:svetlana@icmse.csic.es*

### Introducción

A pesar de ser conocidos desde principios del siglo pasado, el interés de la comunidad científica en los líquidos iónicos se ha incrementado exponencialmente en la última década [1,2]. Los desafíos más importantes a la hora su aplicación son la disponibilidad y alto coste. La utilización de líquidos iónicos soportados ofrece una atractiva oportunidad de estudiar su funcionamiento a un precio más asequible aportando algunas ventajas, tales como una mejor separación del catalizador del medio de reacción y su posible uso en continuo [3]. Junto a esto, los líquidos iónicos pueden ser usados para la preparación de nanopartículas metálicas, dado que poseen una alta carga y polarizabilidad que permiten la estabilización estérica y electroestática de dichas nanopartículas [4]. El objetivo del presente trabajo es preparar líquidos iónicos soportados en óxido de titanio y funcionalizados con nanopartículas de oro, estudiándose los cambios producidos en la estructura del líquido iónico al ser anclados en el soporte, así como la modificación previa necesaria del soporte para conseguir un anclaje más efectivo del mismo. Finalmente, los sistemas funcionalizados fueron evaluados en la oxidación catalítica de CO.

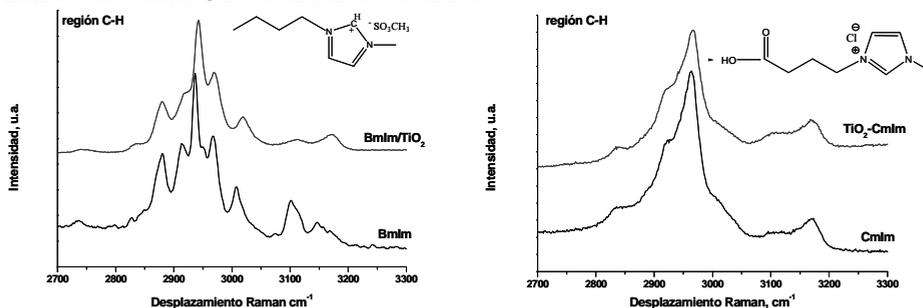
### Experimental

Los dos líquidos iónicos usados en este trabajo, el metilsulfonato de 1-butil-3-metil-imidazolio (BmIm  $\text{SO}_3\text{CH}_3$ ) y cloruro de 1(3-carboxipropil)-3-metil imidazolio, (CmIm Cl) fueron sintetizados de acuerdo a lo descrito en la literatura [5,6]. Para el anclaje de los líquidos iónicos al soporte, se usaron dos metodologías diferentes. En la primera, un óxido de titanio comercial (Degussa P25) fue modificado con ácido fosfórico previamente a la deposición del BmIm  $\text{SO}_3\text{CH}_3$  para aumentar el número de centros de anclaje en la superficie del soporte. En la segunda, el CmIm Cl y el tetrabutóxido de titanio son combinados durante el proceso de síntesis sol-gel, en butanol con catálisis básica, del  $\text{TiO}_2$ . Posteriormente, se depositaron nanopartículas de oro sobre ambos sistemas mediante rutas coloidales y por intercambio aniónico. Todos los sólidos obtenidos durante todo este proceso fueron caracterizados por espectroscopías Raman e IR, así como por otras técnicas convencionales, como TEM. Finalmente, los sistemas funcionalizados fueron evaluados en la reacción de oxidación de CO seguida por espectrometría de masas.

### Resultados y discusión

El tratamiento en ácido fosfórico del óxido de titanio comercial P25 no provoca cambios estructurales en el soporte, pero sí en su morfología y produce una disminución del punto de carga cero del  $\text{TiO}_2$ . El óxido de titanio preparado en el laboratorio a partir de la síntesis sol-gel es mayoritariamente anatasa, mientras que el óxido comercial P25 es una mezcla anatasa-rutilo.

Las dos metodologías de anclaje del líquido iónico sobre el óxido de titanio resultaron exitosas, como así lo demuestran los espectros IR y Raman. Como ejemplo, la figura 1 muestra el espectro Raman de la zona de vibraciones C-H de los sólidos obtenidos.



Para el sistema BmIm  $\text{SO}_3\text{CH}_3/\text{TiO}_2$  (P25), es claramente visible los desplazamientos hacia mayores números de ondas de la mayoría de las bandas del líquido iónico, con respecto a las que presenta el líquido iónico puro, indicando que al anclarse en el  $\text{TiO}_2$  se perturban tanto el anillo de imidazol como las cadenas alquílicas del líquido iónico. Junto a esto, la observación más importante es la disminución en intensidad de la banda en torno a  $3100\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración del enlace C-H entre los dos átomos de nitrógeno del anillo de imidazol, el portador de la carga del anillo (Figura 1, izquierda). Este efecto está causado por la atracción electrostática entre esta carga positiva y la superficie del óxido de titanio, que se encuentra negativamente cargada tras la modificación con el ácido fosfórico. Sin embargo, estos cambios observados no son lo suficientemente importantes como para poder discernir si estas interacciones resultan en la formación de enlaces iónicos. Para el otro sistema preparado,  $\text{TiO}_2\text{-CmIm Cl}$ , se pueden extraer conclusiones similares. Se observaron desplazamiento hacia mayores números de ondas de las vibraciones del líquido iónico al ser soportadas. Sea cual fuera el método de deposición de nanopartículas de oro a partir de soluciones acuosas sobre el sistema BmIm  $\text{SO}_3\text{CH}_3/\text{TiO}_2$  (P25) se produce una pérdida de parte del líquido iónico de la superficie del  $\text{TiO}_2$ , confirmando que, en este caso, éste mayoritariamente estaba anclado por interacciones de tipo electrostáticas. Sin embargo, los sistemas funcionalizados con nanopartículas de oro presentan una cierta actividad catalítica a la oxidación de CO, sugiriendo la participación del líquido iónico en la formación y estabilización de las partículas de oro.

En conclusión, este estudio presenta una primera aproximación a la preparación de una serie de materiales que poseen la combinación de diferentes propiedades físicas y catalíticas. El gran número de posibilidades que ofrecen el diseño de líquidos iónicos y su posterior anclaje en soportes minerales y funcionalización con nanopartículas metálicas, abren un campo muy interesante y excitante para estudios de naturaleza tanto fundamental como aplicada.

#### Agradecimientos

F. Romero Sarria agradece al MEC su contrato Ramon y Cajal.

#### Referencias

- [1] J-P. T. Mikkola, P.P. Virtanen, K. Kordas, H. Karhu, T. O. Salmi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, 328, 68-76.
- [2] J. Dupont, R. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* 2002 102 3667-3692
- [3] C. DeCastro, E. Sauvage, M.H. Valkenberg, W.F. Holderich, *J. Catal.* 2000, 196, 86-94.
- [4] Sheldon, R. *Chem. Comm.* 2001, 2399
- [5] C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, 348, 243-246.
- [6] Z. Fei, D. Zhao, T.J. Geldbach, R. Scopelliti, P.J. Dyson, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 4886

## CONTROL DE LA DISTRIBUCIÓN DE CENTROS ÁCIDOS EN LA ZEOLITA FERRIERITA MEDIANTE LOS AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA EMPLEADOS EN SU SÍNTESIS

*A.B. Pinar, C. Márquez-Álvarez, M. Grande, J. Pérez-Pariente, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), c/ Marie Curie 2, 28049 Madrid*

*@:abpinar@icp.csic.es*

### Introducción

La actividad y selectividad de una determinada zeolita en diferentes reacciones químicas es el resultado de un conjunto de factores, entre ellos la propia estructura microporosa y el número y distribución de centros ácidos. Las zeolitas constituidas por una combinación de canales y cavidades, como la ferrierita, permiten una elevada complejidad en cuanto a la distribución de aluminio en su red. Esta zeolita de poro medio posee un canal de anillos de 10 tetraedros (10MR) y una pequeña cavidad, denominada cavidad ferrierita, accesible a través de ventanas de 8MR. Se emplea en varios procesos industriales, entre los que destaca la isomerización de n-buteno a isobuteno. Recientemente, hemos desarrollado una estrategia de síntesis con el objetivo de controlar la distribución de centros ácidos en ferrierita en función de la/las moléculas orgánicas empleadas como agentes directores de estructura (ADEs) en la síntesis [1]. Ésta se lleva a cabo en ausencia de cationes alcalinos, de manera que la carga negativa generada por la incorporación de aluminio a la red, sustituyendo al silicio, se compensa exclusivamente por la carga positiva de los ADEs. La distribución de centros ácidos en ferrierita se puede estudiar mediante adsorción de piridina, pues su tamaño no le permite acceder a las pequeñas cavidades. En este trabajo presentamos los resultados obtenidos en las síntesis de ferrierita con diversas combinaciones de ADEs, investigando su influencia en la distribución de aluminio en el material final, mediante el estudio de la adsorción de piridina, y evaluando el impacto que las diferentes distribuciones de centros ácidos tienen en la actividad catalítica.

### Experimental

La composición molar de los geles de síntesis es: 0.06 ADE1: 0.48 ADE2: 0.48 HF: 0.03 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.96 SiO<sub>2</sub>: 4.6H<sub>2</sub>O (ADE1: tetrametilamonio (TMA); ADE2: 1-bencil-1-metil-pirrolidinio (bmp), pirrolidina). Se realizó también una síntesis con pirrolidina como único ADE (0.54 pirrolidina). Como muestra de referencia, se ha preparado ferrierita en medio alcalino en presencia de Na<sup>+</sup>. La isomerización de n-buteno se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo, a 400 °C y presión atmosférica, con relación molar N<sub>2</sub>/buteno = 4 y WHSV = 25 h<sup>-1</sup>. Las condiciones de reacción de isomerización de xileno se muestran en el pie de la figura 1.

### Resultados y discusión

En todos los casos se obtuvo zeolita ferrierita, si bien en presencia de bmp+TMA la mayor anchura de los picos del difractograma podría indicar menor cristalinidad [2]. La relación Si/Al es de alrededor de 15.5. Dado que la celda unidad de la ferrierita contiene 36 átomos T, el contenido en aluminio es de aproximadamente 2.2 átomos en cada celda unidad. Las muestras obtenidas en presencia de bmp presentan morfología acicular, de unos 7 μm de longitud,

mientras que el resto de muestras cristaliza en forma de placas rectangulares, como se observa frecuentemente en ferrierita, de tamaño mayor en las síntesis en medio fluoruro.

Las muestras presentan claras diferencias en cuanto a la accesibilidad de sus hidroxilos ácidos a piridina en función de los ADEs empleados en su síntesis. La mayor proporción de centros ácidos situados en el canal de 10MR, accesible a la piridina, corresponde a la muestra preparada con bmp+TMA, mientras que la preparada con pirrolidina posee la mayoría de sus centros ácidos en la cavidad. Estas diferencias en la distribución de centros ácidos se deben probablemente a la tendencia del ADE situado en la cavidad a atraer aluminio hacia dicha cavidad, y tienen un claro impacto en la actividad catalítica. La actividad en isomerización de m-xileno aumenta con el aumento de la población relativa de centros Brønsted en el canal de 10MR, accesibles a la molécula de m-xileno, como se observa en la figura 1. La muestra más activa, preparada con pirrolidina en presencia de  $\text{Na}^+$ , presenta una relación p/o típica de una zeolita de poro medio. Por el contrario, las muestras preparadas en medio fluoruro presentan una relación p/o menor, lo que sugiere una mayor contribución de los centros activos situados en la superficie. Sin embargo, la menor actividad de estas muestras indica que una mayor proporción de los centros activos no son accesibles a la piridina, de manera que las diferencias en actividad pueden atribuirse principalmente a las diferencias en accesibilidad del reactivo a los centros activos. En el caso de la isomerización de buteno lineal a isobuteno se observa la misma tendencia [3], siendo las muestras más activas las que poseen mayor proporción de centros ácidos accesibles. En este caso, el aumento de la proporción de centros ácidos en la cavidad, implica que la relación Si/Al en el canal es superior a la de la media del cristal, de forma que se desfavorecen las reacciones no selectivas de oligomerización, aumentando así la resistencia a la desactivación de estos catalizadores.

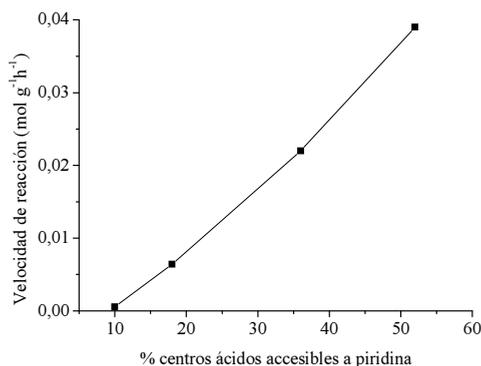


Figura 1. Velocidad de reacción de isomerización de m-xileno en función del porcentaje de centros ácidos accesibles a piridina. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo, a 350 °C y presión atmosférica, con relación molar  $\text{N}_2/\text{m-xileno} = 5.3$ .

### Agradecimientos

Los autores agradecen al MICINN la financiación del trabajo (proyecto CTQ 2006-06282) y la concesión de una beca predoctoral (A.B.P.).

### Referencias

- [1] A.B. Pinar, C. Márquez-Álvarez, M. Grande-Casas, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, in press.
- [2] A.B. Pinar, J. Pérez-Pariente, L. Gómez-Hortigüela, WO2008116958-A1 (2007).
- [3] C. Márquez-Álvarez, A.B. Pinar, R. García, M. Grande, J. Pérez-Pariente, *Top. Catal.* (in press).

## CATALIZADORES DE NIQUEL SOBRE SISTEMAS MIXTOS $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ PARA EL REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL.

*L. Yermán, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, Departament de Química Inorgànica y Institut de Nanociència i Nanotecnologia, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona  
luis.yerman@qi.ub.es*

### Introducción

El reformado con vapor de etanol (RE), y en particular el reformado oxidativo del mismo (ROE), son procesos atractivos por los cuales se puede obtener hidrógeno a partir de fuentes renovables. Existen muchas referencias acerca del RE en las que se utilizan como fases activas principalmente Ni, Co y metales nobles [1]. Sin embargo, no existen tantas referencias en el caso del ROE. En este contexto, resulta de interés buscar nuevos materiales que sean estables y efectivos como catalizadores en esta reacción. En nuestro grupo hemos realizado un amplio estudio de catalizadores soportados o no, basados en Co, y recientemente estudiado su aplicabilidad al ROE [2]. En la búsqueda de nuevos catalizadores para el ROE y utilizando el desarrollo de materiales basados en sistemas mixtos de óxidos conteniendo  $ZrO_2$ , que hemos realizado recientemente, en este trabajo se presenta la preparación de sistemas  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  y su uso como soporte de catalizadores que contienen Ni. Se estudian las características de los materiales preparados en función del contenido de Y del soporte, que a su vez determina su comportamiento en el ROE.

### Experimental

Se han preparado sistemas mixtos  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  por el método sol-gel con distintos contenidos de Y. Los materiales una vez secos se calcinan a 600 °C. Además se prepararon los óxidos  $ZrO_2$  y  $Y_2O_3$  puros. Los catalizadores conteniendo níquel (aprox. 7% en peso) se prepararon por impregnación y se calcinaron a 500 °C. Los catalizadores así obtenidos se nombran Ni/YxZr (x= % p/p de  $Y_2O_3$  en el soporte). También se preparó como referencia un catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> utilizándose un soporte SiO<sub>2</sub> comercial. Los catalizadores se caracterizaron mediante su área BET, difracción de rayos-X en polvo (DRX), reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de hidrógeno y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Los ensayos catalíticos en el ROE se han seguido durante al menos 24 horas y se han realizado a presión atmosférica, con temperaturas de reacción comprendidas entre 400 °C y 500 °C con una velocidad espacial de 5000 h<sup>-1</sup>.

### Resultados y discusión

Como se muestra en la Tabla 1, la superficie específica BET de estos sólidos se encuentra en el rango de 40 a 100 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. En los sistemas mixtos con altos contenidos de Y, el área BET alcanza valores relativamente constantes. Los resultados de DRX en los catalizadores calcinados muestran la presencia de una fase de NiO rómbica y la estabilización de una solución sólida a partir de  $ZrO_2$  tetragonal cuando el soporte contiene Y. Los análisis de TPR permiten establecer diferencias entre los distintos catalizadores según el contenido de Y. En la Figura 1 se puede ver

a modo de ejemplo el perfil correspondiente a un catalizador en el que el Ni se ha soportado sobre un sistema mixto comparado con el del catalizador soportado sobre  $Y_2O_3$  puro. Para bajos contenidos de Y del soporte, el perfil corresponde a la reducción de NiO (300-400 °C). Sin embargo, los catalizadores con mayor contenido de Y, y en particular el Ni/ $Y_2O_3$ , exhiben consumos mayores de  $H_2$  que además se extienden hasta temperaturas superiores, donde probablemente suceda la reducción parcial del  $Y_2O_3$  [3]. La caracterización por XPS también ha permitido ver diferencias entre el catalizador Ni/ $Y_2O_3$  y los soportados sobre sistemas mixtos. La energía de ligadura del nivel Ni  $2p_{3/2}$  del catalizador Ni/ $Y_2O_3$ , es superior a la que presentan el resto de los catalizadores. Por otra parte, la relación atómica en superficie Ni/(Y+Zr) determinada por XPS resulta en todos los casos mayor que la determinada por análisis químico, pero esta diferencia es menor para el Ni/ $Y_2O_3$ ; para este catalizador se propone una posible inclusión del Ni en la red del  $Y_2O_3$ . En todos los casos, la fase de NiO presente en los catalizadores inicialmente, se transforma bajo condiciones de reacción en Ni, tal como se determinó en los catalizadores post-reacción por DRX. El comportamiento en el ROE de los distintos catalizadores depende de la composición del soporte; se obtienen mayores selectividades hacia  $H_2$  sobre los catalizadores con menores contenidos de Y.

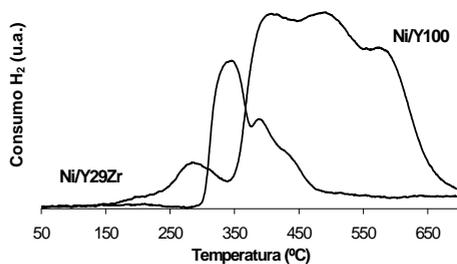


Figura 1. Perfiles TPR de diferentes catalizadores.

Tabla 1. Área superficial BET ( $m^2g^{-1}$ ) de los soportes preparados.

Soporte	Área BET ( $m^2g^{-1}$ )	Soporte	Área BET ( $m^2g^{-1}$ )
ZrO <sub>2</sub>	47	Y16Zr	63
Y2Zr	60	Y19Zr	81
Y5Zr	79	Y29Zr	81
Y8Zr	67	Y41Zr	83
Y10Zr	79	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101

## Conclusiones

La presencia de Y estabiliza la fase de ZrO<sub>2</sub> tetragonal en los materiales preparados. Existe una marcada diferencia en las características de los catalizadores con un contenido de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inferior al 19 % si se comparan con los que tienen un mayor contenido de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; resultando los primeros más selectivos a H<sub>2</sub> en el reformado oxidativo de etanol.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de MICINN (MAT2008-02561). Luis Yermán agradece al programa MAEC-AECI por su beca de doctorado.

## Referencias

- [1] P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, *Chem. Soc. Rev.* 37, 2459 (2008).
- [2] E. B. Pereira, N. Homs, S. Martí, J.L.G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* 257, 206, 2008
- [3] G. B. Sun, K. Hidajat, X. S. Wu, S. Kawi, *Appl. Catal. B: Env.* 81, 303 (2008).

## CATALIZADORES DE RUTENIO SOBRE SISTEMAS MIXTOS TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA PARCIAL DE METANO.

*V. Choque, P. Ramírez de la Piscina, D. Molyneux, N. Homs, Departament de Química Inorgànica i Institut de Nanociència i Nanotecnologia, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1-11, 08028, Barcelona; valerio.choque@qi.ub.es*

### Introducción

Aunque el proceso más utilizado hoy en día para la obtención de hidrógeno o gas de síntesis a partir de gas natural es el de reformado con vapor, su carácter fuertemente endotérmico hace que el estudio de la oxidación parcial catalítica de metano (OPM) de naturaleza exotérmica sea de creciente interés. Esta reacción podría contribuir en gran medida al suministro de H<sub>2</sub> y de mezclas H<sub>2</sub>/CO= 2 requeridas para la síntesis de hidrocarburos, aunque para ello se tiene aún que progresar en el desarrollo de catalizadores y reactores adecuados [1]. Los catalizadores más estudiados a nivel fundamental se basan en metales nobles, Rh, Ir y Ru, dadas sus elevadas actividades y el menor depósito de residuos carbonosos producidos durante su operación [2]. En los catalizadores de Ru soportado, se ha propuesto que un aspecto importante para obtener altas selectividades a gas de síntesis es la estabilización de especies de Ru reducido bajo condiciones de reacción, que se favorece por el uso de soportes como el TiO<sub>2</sub> [3]. En este trabajo se han preparado nuevos materiales TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> que se han utilizado como soportes para la preparación de catalizadores de Ru. Se han caracterizado los sistemas resultantes mediante diversas técnicas y se ha llevado a cabo un estudio de su comportamiento catalítico en la OPM a 673-873 K.

### Experimental

Los soportes TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con distinto contenido en TiO<sub>2</sub> se han preparado mediante el método sol-gel, por mezcla de disoluciones de los correspondientes propóxidos y bajo atmósfera inerte (Ar), utilizando un método similar al reportado por nuestro grupo previamente para la preparación de otros sistemas binarios de óxidos [4]. Los soportes se calcinaron a 873 K, y se denominaron aTiZr, siendo "a" el % en peso de TiO<sub>2</sub> en el material. Los catalizadores de Ru soportado se prepararon por impregnación de disoluciones de RuCl<sub>3</sub> (1.2-1.5 % peso Ru). La composición de los óxidos soporte así como los valores de área determinados por el método BET, aparecen en la Tabla 1. Los soportes y catalizadores se han caracterizado mediante DRX, TPR-H<sub>2</sub>, XPS y medidas de quimisorción de CO y su seguimiento mediante FTIR. Los ensayos catalíticos en la OPM se realizaron con los catalizadores calcinados a presión atmosférica, con una relación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He de 6/1/24, velocidad espacial de 6500 h<sup>-1</sup> y a temperaturas de reacción de 673, 773 y 873 K.

### Resultados y discusión

Los valores BET de los soportes preparados (ver Tabla 1) se encuentran en el rango de 35-150 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Conforme aumenta la cantidad de TiO<sub>2</sub> en el sólido, aumenta el área al menos hasta valores del orden del 34% en peso para el que se alcanza un máximo dentro de la serie estudiada. Los resultados de DRX muestran que la presencia de Ti estabiliza la fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal del soporte. En los catalizadores calcinados existe una fase de RuO<sub>2</sub> que ya no es observable después de reacción, siendo sólo detectable entonces la presencia de Ru hexagonal, lo que indica la

reducción de RuO<sub>2</sub> bajo condiciones de reacción. Los análisis TPR muestran máximos de consumo de H<sub>2</sub> entre 375 y 450 K, con perfiles que se desplazan a temperaturas ligeramente superiores al aumentar el contenido de TiO<sub>2</sub> al menos hasta cerca del 44 % en peso. La caracterización por XPS muestra para los catalizadores calcinados valores de la energía de ligadura para el nivel Ru 3d<sub>5/2</sub> de 280.7 eV mientras para los catalizadores después de reacción este valor es aproximadamente 1eV menor, correspondiéndose bien con la presencia de Ru<sup>0</sup>. El seguimiento de la quimisorción de CO mediante FTIR evidencia diferencias entre los estados de las especies de superficie presentes según se trate de catalizadores frescos, reducidos o post-reacción. Para estos últimos aparece una banda diferenciada sobre los 1845 cm<sup>-1</sup> que se asocia con una coordinación tipo puente en centros de Ru reducido. El comportamiento catalítico en la OPM resulta una función de la temperatura de reacción y de la composición del catalizador.

Tabla 1. Área BET de los soportes preparados, tamaño de partícula de Ru determinado después del test catalítico (post-reacción), mediante DRX (d<sup>a</sup>) o a partir de la quimisorción de CO (d<sup>b</sup>) de diversos catalizadores. Actividad, distribución de productos y relación H<sub>2</sub>/CO obtenidos con estos catalizadores a 773 K a conversiones de metano de alrededor del 20 %.

Catalizador	BET (m <sup>2</sup> /g)	d <sup>a</sup> Ru (nm)	d <sup>b</sup> Ru (nm)	Actividad molCH <sub>4</sub> /molRu·h	%H <sub>2</sub>	%CO	%CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO (molar)
Ru/ZrO <sub>2</sub>	33	12	-	472.5	53.7	19.9	26.4	2.7
Ru/4TiZr	37	8	14	547.6	52.1	20.8	27.1	2.5
Ru/10TiZr	36	14	17	470.3	50.7	23.7	25.6	2.1
Ru/18TiZr	51	11	-	524.9	51.4	20.8	27.8	2.5
Ru/34TiZr	147	10	14	517.1	52.4	21.0	26.6	2.5
Ru/44TiZr	71	11	-	458.9	52.7	20.2	27.1	2.6
Ru/65TiZr	47	11	-	556.0	53.4	19.8	26.8	2.7
Ru/TiO <sub>2</sub>	20	-	-	276.2	28.0	5.4	66.6	5.2

A 673 K los catalizadores producen altas selectividades hacia CO<sub>2</sub>, lo que se relaciona con la presencia de fases oxidadas de rutenio. Sin embargo a partir de 773 K la distribución de productos (ver Tabla 1) se corresponde con la producción de gas de síntesis con relaciones cercanas a 2. A 873 K, algunos de estos sistemas resultan particularmente activos y estables con la producción de mezclas H<sub>2</sub>/CO = 1.4.

## Conclusiones

Los catalizadores de Ru soportado sobre los soportes mixtos TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> preparados son más efectivos para la producción de gas de síntesis en el rango de 773-873 K, que los sistemas Ru/TiO<sub>2</sub> y Ru/ZrO<sub>2</sub>. Durante la reacción tiene lugar una transformación de la fase inicialmente presente de RuO<sub>2</sub> en Ru hexagonal.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de MICINN (MAT2008-02561) y de la Generalitat de Catalunya (2005SGR-00184). V. Choque agradece al programa MAE-AECI por su beca de doctorado. D. Molyneux fué estudiante Erasmus de la Universidad de Aberdeen.

## Referencias

- [1] R. M. Navarro, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.*, 107 3952 (2007).
- [2] T. Ashcroft, et al., *Letters to Nature*, 344 319 (1990).
- [3] C. Elmasides, D. I. Kondarides, S. G. Neophytides, X. E. Verykios; *J. Catal.*, 198 195 (2001).
- [4] B. Samaranch, P. Ramírez de la Piscina, G. Clet, M. Houalla, P. Gélin, N. Homs, *Chem. Mater.*, 19 1445 (2007).

## REDISPERSIÓN DE NIQUEL MEDIANTE TRATAMIENTO CON CO EN CATALIZADORES Ni/ZrO<sub>2</sub> PARA EL REFORMADO DE METANO

*Victor M. Gonzalez-Delacruz\*, Rosa Pereñiguez, Juan P. Holgado y Alfonso Caballero*

*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-Universidad de Sevilla) y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla. Avda. Américo Vespucio, 49. 41092. Sevilla, España. vmanuel@icmse.csic.es*

### Introducción

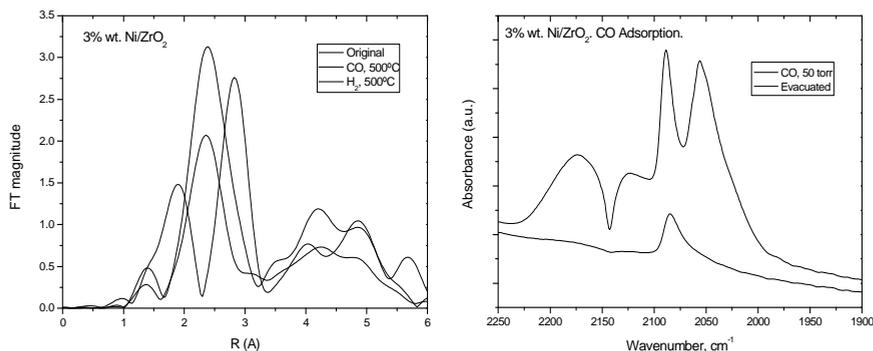
El uso de Ni en los catalizadores para las reacciones de reformado de hidrocarburos, presenta importantes ventajas como pueden ser su disponibilidad, alta actividad y bajo coste. Sin embargo, la actividad de este tipo de catalizadores es muy sensible a la formación de coque sobre la superficie metálica. Diversos estudios previos han mostrado que la dispersión de la fase metálica está fuertemente relacionada con la actividad de estos sistemas, aunque, en general, es difícil preparar catalizadores estables que contengan Ni altamente disperso [1]. En el presente trabajo hemos estudiado el efecto que produce un tratamiento con CO sobre las partículas metálicas en dos sistemas Ni/ZrO<sub>2</sub>. Se muestra como un tratamiento con CO a alta temperatura favorece la dispersión de la fase metálica de Ni en el soporte de zirconia a través de la formación de carbonilos de níquel, sin que se produzcan pérdidas apreciables de metal durante el proceso de redispersión.

### Experimental

Se han preparado dos sistemas catalíticos Ni/ZrO<sub>2</sub> (3% y 26% en peso respectivamente), mediante impregnación de una disolución de nitrato de níquel sobre un soporte de zirconia monoclinica. Los espectros XAS in-situ en modo transmisión se han registrado en la línea BM25 de la fuente de radiación sincrotrón ESRF (Grenoble, Francia), empleando una celda capaz de trabajar hasta 800°C en atmósfera y temperatura controlada. Los espectros FTIR se han registrado en un equipo FTIR JASCO 6300, equipado con una celda DRIFTS "Praying Mantis".

### Resultados y discusión

La figura 1 (izquierda) muestra las Transformadas de Fourier (T.F.) obtenidas a partir de los espectros XAS in-situ para el sistema Ni/ZrO<sub>2</sub> al 3% sometido a tratamientos en Hidrógeno y CO a 500 °C. La muestra reducida en H<sub>2</sub> presenta una esfera de coordinación Ni-Ni (centrada a 2.36 Å sin corrección de fase) mucho más intensa que la correspondiente a la muestra reducida con CO. De acuerdo con los parámetros obtenidos mediante ajuste matemático, estos picos corresponden a un número de coordinación (N.C.) de 12 para la muestra tratada en H<sub>2</sub>, y de 10 para reducida en CO. Estos resultados indican que el tamaño cristalino medio de las partículas de Ni es mayor cuando la reducción se realiza en atmósfera de hidrógeno. A partir de estos valores de N.C., se pueden estimar unos valores de dispersión medios por debajo del 10% (N.C.=12) tras el tratamiento con hidrógeno, notablemente inferiores a los correspondientes a la muestra tratada con CO, con una dispersión de la fase metálica superior en este caso al 25% (N.C.=10) [2].



El mecanismo de este proceso de redispersión se puede entender a partir de los resultados obtenidos mediante FTIR, incluidos en la figura 1 (derecha). Al poner en contacto la muestra con CO (50 Torr) se detectan dos bandas, una a  $2089\text{ cm}^{-1}$  y otra a  $2056\text{ cm}^{-1}$ , la primera correspondiente a especies CO adsorbidas en la superficie de Ni<sup>0</sup> disperso, y la segunda procedente de especies moleculares de tetracarbonilo de níquel (Ni(CO)<sub>4</sub>) fisisorbido en el soporte de zirconia [3]. Tras la evacuación de las especies adsorbidas reversiblemente, se observa únicamente la banda a  $2089\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados de análisis cuantitativo mediante ICP muestran que no hay pérdida apreciable de níquel durante el tratamiento con CO. Por tanto, la formación de Ni(CO)<sub>4</sub> podría explicar el proceso de redispersión del níquel, a través de su transferencia en fase gas a otras zonas del soporte de zirconia.

Un efecto similar se ha observado en el caso del catalizador de alta carga 26% Ni/ZrO<sub>2</sub>. Aunque los análisis de los espectros XAS muestran un N.C.=12 en ambos casos (tratamientos con H<sub>2</sub> y con CO), los datos de DRX del sistema reducido indican que se produce una disminución en el tamaño cristalino desde los 46 nm, en la muestra reducida con H<sub>2</sub>, hasta los 32 nm medidos en la muestra tratada con CO.

## Conclusiones

Nuestros resultados indican claramente que en catalizadores Ni/ZrO<sub>2</sub>, el níquel puede ser redispersado mediante un tratamiento con CO a 500 °C. Bajo estas condiciones, la formación de complejos Ni(CO)<sub>4</sub>, favorece la transferencia de átomos de níquel desde las partículas metálicas a otras zonas del soporte, aumentando por tanto su dispersión. De acuerdo con los datos analíticos obtenidos mediante ICP, este proceso en fase gaseosa tiene lugar sin que se produzcan pérdidas de metal.

## Agradecimientos

Agradecemos al Ministerio de Educación y Ciencia de España por su financiación (Proyectos ENE2004-01660 y ENE2007-67926-C02-01), al ESRF y al personal de la línea BM25 por su colaboración experimental.

## Referencias

- [1] Wei, J., Iglesia, E., *J. Catal.*, 224 (2004) 370
- [2] Miller, J.T., Kropf, A.J., Zha, Y., Regalbutto, J.R., Delannoy, L., Louis, C., Bus, E., van Bokhoven, J.A., *J. Catal.*, 240 (2006) 222
- [3] Mihaylov, M., Hadjiivanov, K., Knozinger, H., *Catal. Letters*, 76 (2001) 59

## AGENTES PROTECTORES EN CATALIZADORES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE ORO: ¿VENENOS SUPERFICIALES?

A. Quintanilla<sup>a</sup>, J. A. Casas<sup>a</sup>, J. J. Rodríguez<sup>a</sup>, V.C.L. Butselaar-Orthlieb<sup>b</sup>, C. Kwakernaak<sup>c</sup>, W.G. Sloof<sup>c</sup>, M.T. Kreuzer<sup>b</sup>, F. Kapteijn<sup>b</sup>. *a: Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid; b: DelftChemTech, Delft University of Technology, The Netherlands; c: Faculty of 3mE, Delft University of Technology, The Netherlands.*  
@: [asun.quintanilla@uam.es](mailto:asun.quintanilla@uam.es)

### Introducción

Los agentes protectores son moléculas (dendrímeros, polímeros o surfactantes) que se emplean en la síntesis de nanopartículas mediante sistemas coloidales. Estas moléculas se adsorben al metal dirigiendo y moderando su crecimiento cristalino. Cuando las nanopartículas se emplean como catalizadores, estos agentes protectores pueden competir por los sitios de adsorción con los reactivos y productos de la reacción, lo que podría alterar significativamente su actividad catalítica. Por eso, en este trabajo, se estudia la influencia de la concentración y naturaleza de diferentes agentes protectores (dodecilamina (DDA) y polivinilpirrolidona (PVP)) en la actividad y selectividad de los catalizadores de oro empleados en la oxidación de alcohol benzílico con oxígeno en fase líquida.

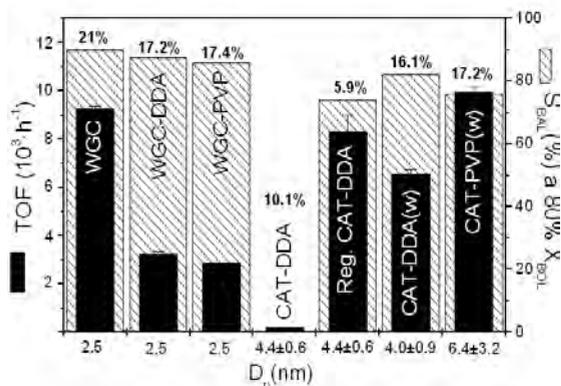
### Experimental

Este estudio se ha llevado a cabo mediante dos técnicas diferentes consistentes en el recubrimiento de las nanopartículas de oro con el agente protector después o durante su síntesis. En la primera técnica, las partículas de oro de un catalizador de referencia suministrado por el Word Gold Council (0,9%Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), preparado por deposición-precipitación, se recubren con DDA (WGC-DDA) o PVP (WGC-PVP). En este caso comparamos catalizadores con el mismo tamaño de partícula de oro. En la segunda técnica, la solución coloidal de oro con DDA se prepara siguiendo la metodología descrita por Chen y Wang [1] y con PVP la descrita por Lu et al. [2]. Las nanopartículas protegidas con DDA son principalmente hexagonales y monocristalinas con un tamaño centrado en 3,9±0,5 nm. Sin embargo, las nanopartículas de oro protegidas con PVP presentan formas heterogéneas (hexagonales, cúbicas y esféricas con caras planas), y son policristalinas, por lo que también presentan “escalones” en su estructura. El tamaño está centrado en 4,6±1,4 nm. La inmovilización de las nanopartículas sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (Akzo Chemie, ref. 31814) se llevó a cabo mediante la adsorción de las nanopartículas contenidas en la solución coloidal inicial (CAT-DDA) o de la que resulta tras un tratamiento de purificación para la eliminación del exceso de agente protector (CAT-DDA(w) y CAT-PVP(w)).

### Resultados y discusión

Los experimentos preliminares llevados a cabo con las nanopartículas metálicas de oro en suspensión muestran que éstas no son activas. Como las especies de oro identificadas en la superficie de los catalizadores sólidos son Au<sup>0</sup> y Au<sup>+</sup>, entonces los centros activos son las especies Au<sup>+</sup> (valores medidos por XPS y recogidos en la Figura 1). La presencia del agente protector sólo reduce ligeramente la cantidad de Au<sup>+</sup> de los catalizadores WGC, por lo parece

que ésta no es la causa de la importante disminución de actividad que sufren los catalizadores WGC-DDA y WGC-PVP (ver también la actividad del catalizador Reg. CAT-DDA). Por tanto, los agentes protectores claramente interfieren en la accesibilidad del reactante a los centros activos  $\text{Au}^+$ .



**Figura. 1.** Actividad por mol de oro superficial y selectividad a benzaldehído a una conversión de alcohol benzílico del 80%. Condiciones de operación: 0,2 g de catalizador, alcohol benzílico: 5,5 mmol, tolueno: 20 mL, BOL:  $\text{K}_2\text{CO}_3=1:1$  molar,  $T=80^\circ\text{C}$ , 1 atm,  $Q_{\text{aire}}=100$  mL/min. %  $[\text{Au}^+]$  en números.

aumentar incluso a valores que compensan el efecto negativo causado por la existencia de limitaciones difusionales. La principal característica de las nanopartículas protegidas con PVP es su heterogeneidad y policristalinidad (siendo la primera característica consecuencia de la segunda). Debido a la policristalinidad existen “escalones”, es decir, aristas en múltiples direcciones lo que puede dar lugar a nanopartículas más activas. Por otro lado, la selectividad parece estar relacionada exclusivamente con el tamaño de partícula; la selectividad disminuye al aumentar el tamaño de partícula, por tanto, con PVP.

## Conclusión

Se ha demostrado que la concentración y naturaleza del agente protector influye en los valores de *TOF* de los catalizadores de oro. Los agentes protectores claramente interfieren en la accesibilidad del reactante a los centros activos  $\text{Au}^+$ , lo que reduce el valor de *TOF*. Sin embargo, mediante el empleo de un agente protector adecuado, aquel que favorece la policristalinidad, y por tanto, la posibilidad de exposición de los reactantes a un número mayor de átomos de baja coordinación, la actividad del catalizador puede aumentar tanto que compense el efecto negativo debido a la existencia de limitaciones difusionales. La selectividad, sin embargo, es independiente del agente protector empleado, aumenta al disminuir el tamaño de partícula.

## Agradecimientos

Agradecemos la financiación recibida de Delft Research Center DC-SIP

## Referencias

- [1] Y.Chen , X. Wang, Mat. Letters, 62, 2215 (2008).
- [2] P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake, N. Toshima, J. Phys. Chem. B, 103, 9673 (1999).

La existencia de limitaciones difusionales por la presencia del agente protector se puede confirmar con el catalizador CAT-DDA. Los valores de *TOF* aumentan de  $200 \text{ h}^{-1}$ , en el catalizador fresco, a  $8500 \text{ h}^{-1}$  en el regenerado, a pesar de la reducción en la cantidad de especies  $\text{Au}^+$  tras la reacción. Esto se debe a que durante la reacción, DDA ha sido desorbido de la superficie del catalizador pasando a la mezcla de reacción. De hecho, sólo cuando se trabaja con el catalizador CAT-DDA fresco, se detecta DDA en el efluente del reactor.

Utilizando el agente protector adecuado, *i.e.* PVP, la actividad puede

## VELOCIDADES DE TRANSPORTE Y CINÉTICA EN LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DEL 4-CLOROFENOL

*E. Díaz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez  
Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid,  
C/ Francisco Tomás y Valiente 7, 28049, Madrid, España  
@:elena.diaz@uam.es*

### Introducción

La hidrodechloración catalítica (HDC) se presenta como técnica viable para el tratamiento de corrientes residuales contaminadas por compuestos organoclorados. A pesar de que no conlleva la destrucción completa de los contaminantes, la HDC permite una reducción significativa de la toxicidad del efluente, operando en condiciones suaves de presión y temperatura, por lo que desde el punto de vista medioambiental, el uso de esta tecnología, presenta un futuro prometedor para el tratamiento de aguas residuales industriales [1,2].

A pesar de que existen numerosos trabajos en la literatura acerca de la reacción de hidrodechloración de compuestos organoclorados en fase acuosa, el estudio de la cinética de esta reacción trifásica es limitado, debido a la complejidad del proceso [3,4].

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de los fenómenos de transferencia de materia y de la cinética de la reacción de hidrodechloración del 4-clorofenol en fase acuosa con catalizadores de Pd soportado sobre alúmina (Pd/Al) y carbón activo (Pd/CA).

### Materiales y Métodos

La reacción de hidrodechloración del 4-clorofenol (4-cp) en fase acuosa ( $C_0$ : 0,77 mmol/L) se realizó en un reactor trifásico cesta agitado (20 - 40 °C, 1 bar, 600 rpm), que opera en continuo tanto para la fase gas ( $Q(H_2)$ : 50 mLN/min) como para la fase líquida, utilizando catalizadores comerciales de Pd/Al y Pd/CA (0,5 % en peso, Engelhard). El primer de ellos es suministrado en forma esférica con configuración en cáscara de huevo y diámetro de partícula comprendido entre 2,8 y 3,2 mm, mientras que el segundo se presenta en forma de gránulos, y es tamizado, seleccionando aquellos con diámetros comprendidos entre 1 y 2 mm. Los datos de actividad se obtuvieron variando el tiempo espacial entre 2,5 y 22 kg<sub>cat</sub>/h/mol. La concentración del 4-clorofenol y de los productos orgánicos de la reacción se determinó utilizando cromatografía de gases con detector de ionización de llama (CG/FID).

### Resultados y Discusión

Las posibles limitaciones por difusión externa del sistema fueron evaluadas mediante el número de Carberry ( $Ca$ ), que relaciona la velocidad de reacción, determinada mediante el método de las velocidades iniciales, con la velocidad de transferencia de los reactivos en la interfase gas-líquido y líquido-sólido. Se utilizó el criterio  $Ca < 0,1$ , para determinar la no existencia de limitaciones por transferencia de materia. En el caso del transporte de hidrógeno gas-líquido, el coeficiente volumétrico de transporte ( $Kla_v$ ) se estimó mediante la correlación de Yagi y Yoshida [5], mientras

que el coeficiente de transferencia líquido-sólido ( $K_s$ ) se estimó a partir de la correlación de Teshima y Ohashi [6]. El número de Carberry indicó la ausencia de limitaciones por difusión externa en el proceso, mientras que la ausencia de limitaciones de transferencia de materia por difusión interna fueron evaluadas aplicando el criterio Weisz-Prater [7].

Los resultados de actividad obtenidos a distintos tiempos espaciales para ambos catalizadores fueron ajustados a un modelo cinético de pseudo-primer orden respecto del 4-clorofenol basado en la reacción en paralelo de este reactivo con hidrógeno para producir fenol ( $r_1$ ) y ciclohexanona ( $r_2$ ), siendo ésta última también producida a partir de la hidrogenación del fenol ( $r_3$ ). Los valores de las constantes cinéticas obtenidos en cada caso se presentan en la Tabla 1 y 2. El catalizador de Pd/CA mostró mayor actividad que el catalizador de Pd/Al. A partir de los valores de  $k_1$  y  $k_2$  se determinó la energía de activación aparente para la desaparición del 4-clorofenol que resultó de 47 y 58 kJ/mol, con el catalizador de Pd/Al y Pd/CA, respectivamente.

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos para el catalizador de Pd/Al.

T (°C)	Constante Cinética	k (L/kg <sub>cat</sub> ·h)	r <sup>2</sup>
20	k <sub>1</sub>	146 ± 5	0,995
	k <sub>2</sub>	10 ± 5	
	k <sub>3</sub>	9 ± 3	
30	k <sub>1</sub>	201 ± 11	0,976
	k <sub>2</sub>	29 ± 10	
	k <sub>3</sub>	20 ± 5	
40	k <sub>1</sub>	478 ± 16	0,994
	k <sub>2</sub>	66 ± 12	
	k <sub>3</sub>	45 ± 4	

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos para el catalizador de Pd/CA.

T (°C)	Constante Cinética	k (L/kg <sub>cat</sub> ·h)	r <sup>2</sup>
20	k <sub>1</sub>	179 ± 36	0,991
	k <sub>2</sub>	0	
	k <sub>3</sub>	10 ± 4	
30	k <sub>1</sub>	460 ± 37	0,976
	k <sub>2</sub>	0	
	k <sub>3</sub>	22 ± 7	
40	k <sub>1</sub>	713 ± 36	0,992
	k <sub>2</sub>	113 ± 19	
	k <sub>3</sub>	10 ± 3	

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida de la Consejería de Educación de la CM a través del proyecto REMTAVARES (S-0505/AMB/0395) y del MEC mediante el proyecto CONSOLIDER-INGENIO 2010 (CSD2006-0044). E. Díaz desea agradecer a la CM y al F.S.E. la concesión de un contrato EPIF.

#### Referencias

- [1] M.A. Keane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 1211 (2005)
- [2] L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal-B. Environ.* 67, 68 (2006)
- [3] V. Felis, C. De Bellefon, P. Fouillox, D. Schweich, *Appl. Catal-B. Environ.* 20, 91 (1999)
- [4] Y. Shindler, Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 3301 (2001)
- [5] H. Yagi, F. Yoshida, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 14, 488 (1975)
- [6] H. Teshima, Y. Ohashi, *J. Chem. Eng. Japan.* 10, 70 (1977)
- [7] H.H. Lee, *Heterogeneous reactor design*. Butterworth Publishers, Boston, 1985.

## ESTUDIO CINÉTICO DE LA COMBUSTIÓN DE BENZENO CATALIZADA POR Pt Y Pd SOPORTADOS SOBRE MONOLITOS RECUBIERTOS DE NANOFIBRAS DE CARBÓN. INFLUENCIA DEL VAPOR DE AGUA

*S. Morales-Torres<sup>(1)</sup>, F. Kapteijn<sup>(2)</sup>, J.A. Moulijn<sup>(2)</sup>, F. Carrasco-Marín<sup>(1)</sup>,  
F.J. Maldonado-Hódar<sup>(1)</sup>, A.F. Pérez-Cadenas<sup>(1)</sup>*

*(1) Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada,  
Campus Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain, @: semoto@ugr.es*

*(2) Catalysis Engineering, DelftChemTech, Faculty of Applied Sciences,  
Delft University of Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands*

### Introducción

La combustión catalítica es la tecnología más importante para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (COV) presentes en los efluentes a bajas concentraciones. Desde un punto de vista energético y para evitar la formación de NO<sub>x</sub>, esta combustión debe producirse a bajas temperaturas (inferiores a 200 °C). Sin embargo, en estas condiciones el vapor de agua generado puede adsorberse o retenerse sobre los catalizadores, produciendo una disminución o inhibición de su capacidad catalítica. Por estar razón, y en las mencionadas condiciones de temperatura, es necesario utilizar materiales con características hidrófobas como soporte de catalizadores. Los materiales de carbón presentan importantes ventajas como soporte de catalizadores, entre las cuales, están sus características químicas superficiales fácilmente modificables que hacen de estos materiales unos serios candidatos como soportes de catalizadores para la combustión de COV [1-3].

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de catalizadores de Pt y Pd soportados sobre monolitos recubiertos con nanofibras de carbón (CNF), y monolitos recubiertos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción de combustión de benceno en fase gas a bajas temperaturas. Como objetivos principales nos hemos planteado elucidar la influencia real de los soportes empleados en esta reacción, y el efecto de la presencia de vapor de agua en el reactor. También se han estudiado diferentes parámetros cinéticos.

### Experimental

Todos los soportes monolíticos tuvieron las mismas características físicas: 400 cpsi, 1,5 cm de longitud y 1,0 cm de diámetro. El soporte denominado A, es un monolito clásico de cordierita recubierto con una fina capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El soporte ACNF se obtuvo haciendo crecer “in situ” nanofibras de carbón sobre el soporte de A, para lo cual se depositaron previamente partículas de Ni. El Pt y el Pd fue depositado sobre los todos los soportes mediante adsorción en disolución hasta equilibrio obteniéndose los catalizadores Pt/A, Pt/ACNF, Pd/A y Pd/ACNF. Las muestras fueron caracterizadas, y probadas en la combustión catalítica de benceno en fase gas (Figura 1). El flujo total de la mezcla reactante (1000 ppm Bz.) se fijó a una velocidad espacial de  $2000 \text{ m}^3_{\text{gas}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{monolito}}$ . El rango de temperaturas de reacción estudiado fue entre 120 y 190 °C. Para el estudio de la influencia del vapor de agua en la reacción su utilizaron corrientes con 22000 ppm de vapor de agua.

## Resultados y discusión

El soporte ACNF tiene una área superficial aparente (BET) mayor que el soporte A. Sin embargo ambos soportes poseen un volumen de mesoporos similar. El tamaño de partícula de los catalizadores de Pt fue muy parecido (4 nm), por el contrario los catalizadores de Pd mostraron tamaños de partícula mucho mayores: 10,9 y 24,2 nm para Pd/ACNF y Pd/A respectivamente.

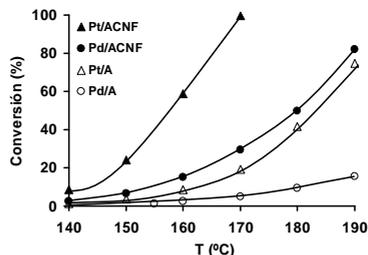


Figura 1.- Efecto de la temperatura en el %C de benceno sobre los catalizadores

Las frecuencias *turnover* (TOF) mostraron el siguiente orden de actividad: Pt/ACNF > Pd/ACNF > Pt/A > Pd/A, es decir, los catalizadores soportados sobre ACNF fueron los más activos en todos los casos, independientemente del tipo de metal. En todos los casos solo se obtuvieron CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O como productos de reacción. Mediante desorción térmica programada de los catalizadores se confirmó que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> retiene grandes cantidades de agua producidas durante la reacción. Cuando el vapor de agua fue introducido en la mezcla reactante, la actividad de los catalizadores de Pd disminuyó mucho más que la de los de Pt (Tabla 1), y la actividad del Pt soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuyó mucho más que la del Pt soportado sobre CNF. Los órdenes de reacción y energías de activación determinados sugieren que la combustión de benceno catalizada por Pt, y Pd, transcurre a través de diferentes mecanismos de reacción, explicando porque los catalizadores de Pt son más activos que los de Pd cuando están soportados sobre el mismo soporte. La combustión de benceno catalizada por Pd se mostró fuertemente inhibida por el aumento de la concentración de oxígeno debido a un mecanismo de competencia por los centros activos superficiales del catalizador.

Tabla 1.- Disminución de la conversión (%), después de introducir vapor de agua en la mezcla reactante

T (°C)	Pt/ACNF	Pt/A	Pd/ACNF	Pd/A
160	7,7	24,4	81,1	83,4
170	7,6	24,6	83,4	82,1
180	-	24,4	80,2	85,5

## Conclusiones

Los monolitos recubiertos con CNF son mejores soportes de catalizadores de Pt o Pd para la combustión de benceno en fase gas a bajas temperaturas, siendo estos catalizadores los más activos independientemente del metal utilizado, lo cual, se debe a la mayor hidrofobicidad de la superficie de CNF frente la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La combustión de benceno catalizada por Pt, y Pd, transcurre a través de diferentes mecanismos de reacción, estando en el caso del Pd inhibida por oxígeno y agua.

## Agradecimientos

SMT y AFPC agradecen al M.E.C. una beca FPU y un contrato Ramón y Cajal, respectivamente. Estas investigaciones fueron financiadas por la Junta de Andalucía (RMN547) y el MEC-FEDER (CTQ2006-04702 y CTQ2007-61324).

## Referencias

- [1] F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, A.F. Perez-Cadenas, Applied Catalysis B: Environmental 54, 217(2004).
- [2] A.F. Perez-Cadenas, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, F.J. Maldonado-Hodar, F. Carrasco-Marin, C. Moreno-Castilla, Carbon 44, 2463(2006).
- [3] A.F. Perez-Cadenas, S. Morales-Torres, F. Kapteijn, F.J. Maldonado-Hodar, F. Carrasco-Marin, C. Moreno-Castilla, J.A. Moulijn, Applied Catalysis B: Environmental 77, 272(2008).

## DESACTIVACIÓN DE SÍLICE FUNCIONALIZADA CON GRUPOS ÁCIDOS EN LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE GIRASOL Y METANOL

A. C. Alba-Rubio<sup>1</sup>, F. Vila<sup>1</sup>, D. Martín Alonso<sup>1</sup>, M. Ojeda<sup>1</sup>, R. Mariscal<sup>1</sup>, J. Santamaria<sup>2</sup>,  
M. López Granados<sup>1</sup>.

1. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid.

2. Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga.

@: [anacarolina@icp.csic.es](mailto:anacarolina@icp.csic.es)

### Introducción

El biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), y se obtiene industrialmente por la transesterificación de triglicéridos con metanol mediante el empleo de un catalizador ácido o básico [1]. El coste de la materia prima supone aproximadamente el 70-80% del coste total del proceso por lo que se busca el empleo de aceites baratos. Sin embargo, estos aceites contienen grandes concentraciones de agua y ácidos grasos. Esto requiere el uso de catalizadores ácidos en la reacción de transesterificación para evitar así la formación de jabones. Este estudio está centrado en el uso de una sílice funcionalizada con grupos p-etilbencilsulfónicos ( $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$ , donde R= etil bencil) en la metanólisis de aceite de girasol.

### Experimental

El catalizador (con tamaño de partículas 40-63  $\mu\text{m}$  y una carga de grupos sulfónicos de 0,65 mmol  $-\text{SO}_3\text{H g}^{-1}$ ) fue suministrado por Silicycle. De acuerdo con el análisis termogravimétrico, el sólido fue calentado a 473 K durante 15 h en una línea de vacío para eliminar las especies fisisorbidas sin eliminar los grupos ácidos. Este material ha sido caracterizado mediante análisis químico elemental, isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , espectroscopia infrarroja (DRIFTS) y por espectrometría de masas (EGA-MS) a temperatura programada. La metanólisis de aceite de girasol fue llevada a cabo en un reactor tipo batch a 373-473 K y el análisis del contenido en ésteres metílicos se hizo según el procedimiento indicado en un trabajo anterior [2].

### Resultados y discusión

La Figura 1 muestra que  $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$  es catalíticamente activo en la metanólisis del aceite de girasol a temperaturas moderadas (423 K). Se hizo además un experimento blanco (no mostrado), en el que no se observó actividad en la transesterificación. Los experimentos de reutilización revelan, sin embargo, una desactivación significativa del catalizador. La actividad catalítica disminuye notablemente durante los 3 primeros ciclos, pero se mantiene estable a partir del cuarto. Con objeto de examinar si la lixiviación de los grupos que contienen S es responsable de la desactivación del catalizador, se puso en contacto  $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$  con metanol durante 5 h a la temperatura de reacción. Para retirar el catalizador, el metanol fue filtrado y fue usado en la transesterificación del aceite de girasol (sin adición de catalizador).

Como muestra la Figura 1, el metanol obtenido del lavado del catalizador fue activo en la reacción de transesterificación, lo cual indica que especies activas se lixivian en el metanol, lo cual es consistente con lo que muestran otros trabajos anteriores [3].

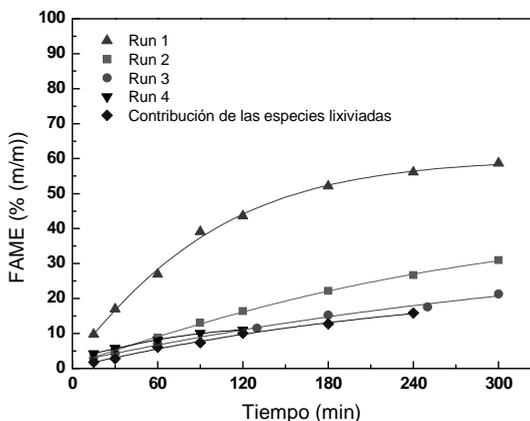


Figura 1.- Rendimiento a FAME obtenido por la metanólisis del aceite de girasol con  $\text{SiO}_2$  funcionalizada con grupos p-etilbencilsulfónicos (1,4 % (m/m) catalizador referido al aceite, 423 K, 1.1 MPa, relación molar MeOH/aceite 6, 800 rpm).

La desactivación del catalizador causada por la fuerte adsorción de los reactivos/ productos también ha sido estudiada (DRIFTS). La intensidad de las bandas de adsorción del infrarrojo correspondiente a los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  permanecieron sin modificar cuando el catalizador se expuso al metanol a 423 K, pero disminuyeron en intensidad de forma apreciable al ponerlo en contacto con FAME y glicerol, siendo la disminución más intensa en este último caso. Además se observó la formación de depósitos carbonosos en la región  $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  del espectro IR y los perfiles obtenidos por EGA-MS de los catalizadores usados, indican que la desactivación del catalizador puede también ser debida a la formación de coque a partir del glicerol (y de los FAME en menor medida).

## Conclusiones

La sílice modificada con grupos ácidos p-etilbencilsulfónicos es un catalizador activo en la metanólisis del aceite de girasol, pero se desactiva por la lixiviación de especies activas y la deposición de coque sobre su superficie.

## Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto ENE-2006-15116-C04-01) y al CSIC (programa JAE-Doc) por su financiación.

## Referencias

- [1] E. Lotero, Y. Liu, D. E. López, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 5353 (2005).
- [2] M. López Granados, M. D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.* **73**, 317 (2007).
- [3] X. Mo, D. E. López, K. Suwannakarn, Y. Liu, E. Lotero, J. G. Goodwin Jr., C. Lu, *J. Catal.* **254**, 332 (2008).

## DESHIDRATACIÓN DE METANOL SOBRE CATALIZADORES ÁCIDOS DE CARBONO

*J. Bedia\*, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Departamento de Ingeniería Química, ETS de Ingenieros Industriales. Universidad de Málaga. Campus de El Ejido s/n, 29013. Málaga, España, \*@: jbedia@uma.es*

### Introducción

La deshidratación de metanol para obtener dimetil éter (dme) ha sido ampliamente estudiada en la bibliografía [1-3]. El dme se emplea como compuesto base para la obtención de múltiples productos químicos, como propelente en la formulación de aerosoles y como sustitutivo de los combustibles diesel tradicionales. Actualmente, el dme se produce mediante deshidratación de metanol empleando materiales porosos ácidos, tales como zeolitas, silico-alúminas o  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . No obstante la mayoría de catalizadores sólidos ácidos, debido a la presencia de sitios ácidos fuertes, generan productos no deseados, como hidrocarburos. Además, la deshidratación de metanol produce una rápida desactivación de los catalizadores debido a la deposición de coque [4].

El uso de carbones activos como catalizadores y soportes de catalizadores presenta una serie de ventajas como son una elevada superficie específica, una alta estabilidad térmica y química y que pueden poseer grupos oxigenados ácidos y/o básicos superficiales estables. Además, se pueden obtener a partir de residuos de tipo lignocelulósico, lo que se traduce en un beneficio no solo medioambiental sino, también, económico. La activación química con ácido fosfórico produce carbones activos con una elevada resistencia a la oxidación y acidez superficial, con grupos ácidos de elevada estabilidad como consecuencia del fósforo que permanecen sobre la superficie de los carbones [5,6]. Estos carbones han demostrado actividad catalítica para la deshidratación de 2-propanol [7]. En este trabajo se analiza la deshidratación de metanol sobre catalizadores de carbón obtenidos mediante activación química de huesos de aceituna con ácido fosfórico. También se ha estudiado el efecto de la presencia de oxígeno y vapor de agua sobre la conversión y la selectividad de la reacción y se ha realizado un estudio cinético de la reacción de deshidratación.

### Procedimiento Experimental

Los carbones activos se prepararon mediante activación química de hueso de aceituna con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Se han empleado temperaturas de activación de entre 400 y 800 °C y relaciones de impregnación de 0.5, 1 y 2. La estructura porosa de los carbones activos se ha caracterizado mediante adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y adsorción de  $\text{CO}_2$ . La química superficial se ha analizado empleando las técnicas de XPS y FTIR. Los ensayos de descomposición catalítica de metanol se han realizado a presión atmosférica en un microreactor de lecho fijo de cuarzo (d.i. 4 mm). En un experimento típico se emplearon 150 mg de catalizador (100-300  $\mu\text{m}$ ) dispersos en 1 g de carburo de silicio. Un flujo de helio o aire se saturó con el alcohol mediante contacto a través de un saturador. Las condiciones estándar para la descomposición del metanol fueron una presión parcial de 0.029 atm y un tiempo espacial de 0.069 g·s/ $\mu\text{mol}$ . Para el estudio cinético se variaron las presiones parciales de metanol entre 0.015 y 0.087 atm y los tiempos espaciales entre 0.069 y 0.403 g·s/ $\mu\text{mol}$ . Las concentraciones de reactivo y de los productos de reacción se han cuantificado por cromatografía de gases

## Resultados y discusión

Los análisis de XPS revelaron que la cantidad de fósforo superficial en los carbones activos aumenta tanto con la relación de impregnación como con la temperatura de activación. Los análisis de FTIR confirman la presencia de fósforo en forma de grupos fosfato y/o polifosfato, y los XPS sugieren que el fósforo se encuentra formando grupos C-O-PO<sub>3</sub>, C-PO<sub>3</sub> y C<sub>3</sub>P. Al aumentar la temperatura de activación el espectro P2p de XPS se desplaza a menores energías de ligadura, lo que indica que aumenta la proporción de grupos de fósforo más reducido.

La Figura 1 representa la conversión de metanol frente al tiempo de reacción (TOS) para diferentes temperaturas de reacción, en presencia y ausencia de oxígeno, sobre un catalizador obtenido mediante activación química de hueso de aceituna a una temperatura de activación de 800 °C y una relación de impregnación de 2. En ausencia de oxígeno el catalizador se desactiva totalmente en aproximadamente 50 minutos. Sin embargo, en presencia de oxígeno aumenta la conversión de metanol obteniéndose valores significativos en el estado estacionario. La descomposición del metanol genera únicamente dimetil éter (dme) como producto de reacción.

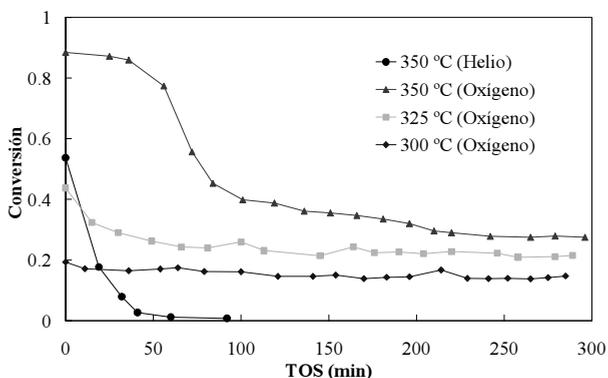


Figure 1. Evolución de la conversión de metanol con el tiempo de reacción (TOS).

Para el modelo cinético, se supuso que la reacción se produce entre una molécula de metanol adsorbida y otra molécula de metanol en fase gas (mecanismo de sustitución, S<sub>N</sub>2), obteniéndose una energía de activación de aproximadamente 145 kJ/mol.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Educación de España (DGICYT, Proyecto CTQ2006/11322). J.B. agradece al Ministerio de Educación de España la concesión de una beca FPI.

### Referencias

- [1] M. Xu, J.H. Lunsford, D.W Goodman, A Bhattacharyya, *Appl Catal A* 149 (1997) 289
- [2] V. Vishwanathan, K.-W. Jun, J.-W. Kim, H.-S. Roh, *Appl Catal A* 276 (2004) 251.
- [3] S.D. Kim, S.C. Baek, Y.-J Lee, K.-W. Jun, M.J. Kim, .IS. Yoo, *Appl Catal A* 309 (2006) 139.
- [4] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Olazar, R. Vivanco, J. Bilbao, *Chem Eng Sci* 58 (2003) 5239.
- [5] J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Ind Eng Chem Res* 47 (2008) 1288.
- [6] J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Fuel* 88 (2009) 19.
- [7] J. Bedia, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Carbon* 47 (2009) 286.

## ESTUDIO CINÉTICO DE REDUCCIÓN DE NO SOBRE CATALIZADORES CARBONOSOS DE CÁSCARA DE CÍTRICO

*J.M.Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Dpto. Ingeniería Química. ETS de Ingenieros Industriales. Universidad de Málaga. Campus de El Ejido s/n, 29013. Málaga*  
@: [jmrosas@uma.es](mailto:jmrosas@uma.es)

### Introducción

La utilización de materiales carbonosos para la reducción de NO está siendo objeto de estudio debido a que el carbón se puede usar como reactivo, como catalizador y como soporte de catalizador. Las actividades de los carbones no son comparables a las de otros catalizadores inorgánicos, ( $V_2O_5$ - $TiO_2$ ). Por ello, los principales estudios sobre carbones están basados en la incorporación de una fase activa que reduzca las temperaturas de operación y minimice las pérdidas de carbón por gasificación [1].

En este trabajo se analiza la reducción directa de NO y con diferentes agentes reductores sobre carbones activos obtenidos a partir de cáscara de cítrico. Estos carbones tienen un alto contenido en potasio y, en menor medida, en calcio, que presentan actividad catalítica para la reducción de NO [2]. Los datos cinéticos han sido ajustados a un modelo que predice el comportamiento del catalizador en diferentes condiciones de operación.

### Metodología experimental

El catalizador se preparó por carbonización y posterior gasificación con  $CO_2$  a 700 °C, durante 2h, de cáscara de cítrico. Los experimentos de reducción de NO se han realizado en un reactor de lecho fijo (d.i. 4 mm), usando 80 mg de catalizador diluidos con 220 mg de CSi. El tiempo espacial se varió entre 2.94-11.53 g·s/ $\mu mol_{NO}$ , para concentraciones de CO entre 0.5-2 %v, y 3%  $O_2$ . Las concentraciones de NO y  $NO_2$  se analizaron con un sistema de quimioluminiscencia EcoPhysics, CLD 700 AL; las de  $N_2O$  y  $N_2$  con un espectrómetro de masas Balzers MsCube y las de CO y  $CO_2$  con un analizador Infrarrojo no-dispersivo Siemens Ultramat 22.

### Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las conversiones de NO en función de la temperatura. La presencia de CO aumenta la conversión de NO, llegando a valores superiores al 70% a 400 °C. Se ha realizado un análisis cinético inicial de estos datos considerando que la velocidad de reacción sigue una ecuación potencial en función de las presiones parciales de NO y CO. Se ha obtenido un orden aparente de reacción, para la reducción de NO en presencia de CO, de 0.25 y 0.9 con respecto al CO y al NO, respectivamente. La energía de activación aparente presenta un valor de 67 kJ/mol, que se encuentra dentro de los valores encontrados en bibliografía [3].

El catalizador es capaz de reducir el NO en presencia de CO y  $O_2$  a 300 °C, obteniendo conversiones de NO superiores al 40%, (Figura 2). Al aumentar el tiempo de contacto se consigue una mayor reducción de NO, alcanzándose el estado estacionario en torno a las 4 h de reacción. Los productos de reacción son siempre  $N_2$  y  $CO_2$ .

El burn-off debido a la gasificación del catalizador es inferior al 25% bajo las condiciones de operación estudiadas. No obstante, la posible combustión del catalizador tiene una contribución neta nula de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, dada su procedencia biomásica.

Se ha observado, en base a resultados previos, que el agente reductor debe estar adsorbido sobre la superficie del catalizador para que tenga lugar la reacción de reducción de NO. Por ello se han analizado dos mecanismos diferentes. En el primero, la etapa controlante es la reacción superficial que se produce entre una molécula de NO y otra de CO, ambas adsorbidas sobre sitios activos vecinos (LH). En el segundo, la etapa controlante es la reacción superficial entre una molécula de NO en fase gas y una molécula de CO adsorbida sobre un centro activo (ER). El mecanismo que mejor reproduce los resultados obtenidos es el de tipo Langmuir-Hinshelwood (LH), en el que tanto el agente reductor como el NO están adsorbidos. Aunque un mecanismo tipo ER no es del todo descartable, como muestran los valores tan bajos de la función objetivo (F.O.) a minimizar con los ajustes.

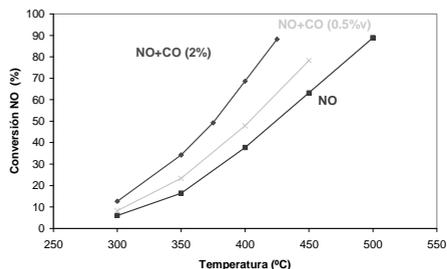


Figura 1. Conversión de NO frente a la Tª con 200 ppm NO, W/F = 2.94 g·s/μmol, en ausencia y presencia de un 0.5 y 2 %v de CO.

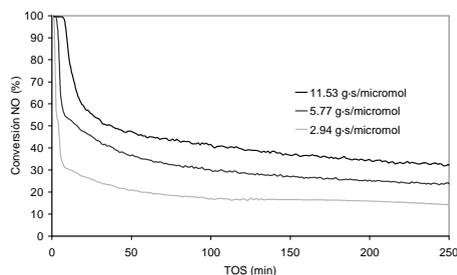


Figura 2. Conversión de NO frente al tiempo de reacción a 200 ppm NO, 1 % CO y 3% O<sub>2</sub>, 300 °C.

Tabla 1. Constantes cinéticas para la reducción de NO en presencia de CO.

	Ecuación cinética	$k_r \cdot r_o$ (mol/g·s)	$E_{a_{NO}}$ (kJ/mol)	$K_{CO}$ (atm <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{CO}$ (kJ/mol)	$K_{NO}$ (atm <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{NO}$ (kJ/mol)	F.O.
ER	$-r_{NO} = \frac{k_r \cdot P_{NO} \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}}{1 + K_{CO} \cdot P_{CO}}$	1.63	94	0.20	-97.21	-	-	0.053
LH	$-r_{NO} = \frac{k_r \cdot K_{NO} \cdot P_{NO} \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}}{(1 + K_{CO} \cdot P_{CO} + K_{NO} \cdot P_{NO})^2}$	278	99	0.07	-37.72	0.99	-42.17	0.047

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Educación de España (DGICYT, Proyectos CTQ2006/11322 y PPQ2003-07160).

#### Referencias

- [1] M.J. Illán-Gómez, E. Raymundo-Piñero, A. García-García, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez De Lecea. Appl. Catal. B: Env. 20, 267(1999).
- [2] A. Bueno López, A. García-García, M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea. Ind. & Eng. Chem. Res. 46, 2891(2007).
- [3] D. López, J. Calo. Energy & Fuels 21, 1872(2007).

## MODELADO CON DFT DE SUPERFICIES DE ÓXIDO DE COBRE MÁSICO Y SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE CERIO

José C. Conesa, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, Cantoblanco, 28028 Madrid

@: [jcconesa@icp.csic.es](mailto:jcconesa@icp.csic.es)

### Introducción

El óxido de cobre soportado sobre  $\text{CeO}_2$  es un catalizador activo en la oxidación preferencial de CO con  $\text{O}_2$  en presencia de  $\text{H}_2$ , que es un proceso importante en la eliminación de CO en el hidrógeno usado en las pilas de combustible de baja temperatura. Trabajos anteriores de este laboratorio en que se usaron técnicas como HR-TEM, XPS, RPE, XANES e IR [1] han mostrado que la especie catalíticamente activa está en forma de clusters o pequeñas nanopartículas de CuO parcialmente reducidos y dispersos sobre la superficie del  $\text{CeO}_2$ . Se muestran aquí resultados de un modelado cuántico con DFT de tales especies nano-dispersas.

### Modelos y métodos empleados

Se hicieron cálculos DFT con base de ondas planas (programa VASP), representando con potenciales PAW los niveles profundos y usando el funcional PBE al que se añadió un término de Hubbard U efectivo (con valores  $U_{\text{ef}} (=U-J)$  de 4.5 y 7 eV respectivamente para Ce y Cu) para mejorar la descripción de las capas d o f parcialmente llenas. Para obtener buena convergencia en los cálculos se empleó un valor de corte de ondas planas  $E_{\text{cutoff}}=400$  eV y se muestreó el espacio recíproco con mallas densas Monkhorst-Plank centradas en el punto  $\Gamma$ .

El CuO tiene una red monoclinica centrada con átomos de O y Cu tetracoordinados en geometrías aproximadamente tetraédrica y plano cuadrada respectivamente. A baja temperatura ( $<T_N \approx 220$  K) los espines de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se ordenan antiferromagnéticamente en una celda unidad de volumen doble [2]; todos los cálculos parten de este orden de espines, con igual número de átomos de Cu en los planos de ambos signos de espín. Las superficies de CuO se representan con modelos periódicos tridimensionales de rodajas simétricas paralelas a planos de Miller de índices bajos, cuyo espesor es de 9-10 Å y su separación de 11-12 Å. Se examinaron tanto caras no polares como polares; estas últimas (las (100), (001) y (110)) se estabilizaron suprimiendo un 50% de los átomos de la capa más externa. El modelo del sistema CuO/ $\text{CeO}_2$  (también periódico 3-D) se construye con rodajas de  $\text{CeO}_2$  paralelas al plano (111), sobre las que se sitúa un cordón de CuO, con estructura extraída de la del sólido y eje paralelo a la dirección (1 0 -1), en contacto epitaxial a través del plano (1 0 1) con la superficie del  $\text{CeO}_2$  y exponiendo caras estables (1 1 1) de la red CuO (Fig. 1).

Tanto para los modelos de superficies de CuO como para los de CuO/ $\text{CeO}_2$  se estudió la formación de vacantes de oxígeno en todas las posiciones de oxígeno superficial no equivalentes.



Figura 1. Modelo del sistema CuO/ $\text{CeO}_2$ . Átomos en rojo: O; blanco: Ce; rosa: Cu.

## Resultados y discusión

En todos los modelos de superficies de CuO, tras relajar las posiciones atómicas se calcularon las energías superficiales, las cuales varían entre  $0.76 \text{ J/m}^2$  y  $1.84 \text{ J/m}^2$  según el orden  $(1\ 1\ 1) < (1\ 1\ -1) \approx (0\ 1\ 1) < (1\ 0\ -1) < (1\ 0\ 1) < (0\ 1\ 0) < (1\ 0\ 0) < (0\ 0\ 1) \approx (1\ 1\ 0)$ .

La energía necesaria para formar una vacante de oxígeno superficial (y  $\text{O}_2$  molecular) se calculó para estas superficies. Las superficies más estables requieren más energía para formar la vacante; los valores van desde  $2.76 \text{ eV}$  para la cara más estable (111) hasta  $0.8 \text{ eV}$  para la inestable (001). Todos estos valores son menores que la energía de formación de vacante en el interior ( $3.05 \text{ eV}$ ), y son también menores que la de formación de vacantes en la superficie de  $\text{CeO}_2$  (111) [3]. La formación de la vacante produce la reducción de algunos iones  $\text{Cu}^{2+}$  cercanos, produciéndose  $\text{Cu}^+$  (o, en algún caso, estados de carga intermedios entre  $+1$  y  $+2$ ) con disminución de su densidad de spin.

En el modelo de catalizador CuO/ $\text{CeO}_2$  la menor energía de formación de vacante de oxígeno ( $2.11 \text{ eV/vacante}$ ) se encuentra para posiciones situadas en el centro de la cara expuesta del CuO (111) y no contiguas al soporte, viniendo acompañada de reducción de iones  $\text{Cu}^{2+}$  contiguos como en el CuO no soportado. Esta energía es menor que para la misma cara en el CuO másico ( $2.76 \text{ eV}$ ), lo que demuestra un efecto del  $\text{CeO}_2$  subyacente (posiblemente por distorsión de la red del CuO en la interacción epitaxial) que hace más fácilmente reducible al CuO en los agregados soportados. Se requiere una energía algo mayor tanto para crear una vacante en posiciones del CuO más alejadas de la interfaz con el  $\text{CeO}_2$  ( $2.47 \text{ eV}$ ) como para las posiciones del CuO en la línea de contacto con el  $\text{CeO}_2$  ( $2.30 \text{ eV}$ ); en este último caso pueden formarse un  $\text{Cu}^+$  y un  $\text{Ce}^{3+}$  contiguos a la vacante. Si ésta se forma en posiciones de la superficie del  $\text{CeO}_2$  no contiguas al CuO se requiere una energía aún mayor ( $2.88 \text{ eV}$ ); los electrones liberados forman entonces iones  $\text{Ce}^{3+}$ , no  $\text{Cu}^+$ . Parece pues que la fuerza de los enlaces anión-cation, gobernada por la carga de éste, influye decisivamente en la energía de formación de las vacantes.

## Conclusiones

Los modelos de superficies de CuO no soportado o soportado sobre  $\text{CeO}_2$  permiten determinar las superficies más estables y la distinta facilidad de reducir la superficie del material (por formación de vacantes de oxígeno) en las distintas situaciones. La formación de vacantes en la superficie del CuO se hace más fácil en el sistema soportado, en concreto en posiciones próximas (pero no inmediatamente contiguas) a la línea de contacto con el  $\text{CeO}_2$ . Dado que la adsorción de CO sobre centros reducidos de la superficie del CuO parece ser determinante para la reacción PROX, los resultados del cálculo justifican la conclusión, obtenida experimentalmente, de que las especies más activas en esta reacción son clusters de CuO de tamaño relativamente pequeño [1]. Se encuentran en curso otros estudios DFT para analizar la adsorción de CO y  $\text{O}_2$  sobre estos modelos de superficie.

## Agradecimientos

Se agradece al Plan Nacional (project CTQ2006-15600/BQU) la financiación recibida, y a los centros de cálculo CESGA y Red Española de Supercomputación las facilidades para el uso de ordenadores masivamente paralelos (FinisTerra, MareNostrum y CaesarAugusta).

## Referencias

- [1] Gamarrá, D. *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **111**, 11026 (2007).
- [2] Yang B.X. *et al.*, *Phys. Rev. B* **38**, 174 (1988).
- [3] Conesa, J.C., *Catalysis Today*, accepted (doi:10.1016/j.cattod.2008.11.005)

## **Pt/K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMO CATALIZADOR ELECTROQUÍMICO EN PROCESOS DE ALMACENAMIENTO Y REDUCCIÓN DE NO<sub>x</sub>.**

*A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, P. Sánchez, F. Dorado, J.L. Valverde.*

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas,*

*Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n, 13005 Ciudad Real, España.*

*E-mail: [Antonio.Lconsuegra@uclm.es](mailto:Antonio.Lconsuegra@uclm.es)*

### **Introducción**

Los catalizadores de almacenamiento y reducción NO<sub>x</sub> (NSR) constituyen en la actualidad uno de los métodos más eficientes para la eliminación de este tipo de contaminantes en condiciones fuertemente oxidantes, como en las encontradas en los nuevos motores diesel. Estos catalizadores emplean un nuevo concepto: la operación en condiciones ricas-pobres en combustible de forma alternante y cíclica, que permite la captura de NO<sub>x</sub> y su posterior regeneración [1]. En este estudio, se investiga por primera vez la aplicación un catalizador electroquímico (Pt/K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en los procesos NSR. En este sistema, tanto la captura de los óxidos de nitrógeno como la regeneración del catalizador pueden ser monitorizadas y controladas por vía electroquímica, lo que supone una importante mejora tecnológica respecto a los catalizadores convencionales.

### **Procedimiento Experimental**

El catalizador electroquímico tubular consistía en una película continua y porosa de Pt depositada en el interior de un tubo cilíndrico de K- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que el contraelectrodo (Au) se depositaba sobre la parte externa del tubo del sólido conductor. La preparación de cada uno de los electrodos se realizó depositando pastas orgánicas comerciales de los correspondientes metales y de un posterior tratamiento térmico. Los experimentos de captura de NO<sub>x</sub> y regeneración fueron llevados a cabo a presión atmosférica mediante transiciones potencioestáticas realizadas en diferentes atmósferas de reacción, empleando condiciones oxidantes (1000 ppm de NO, 1000 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5 % de O<sub>2</sub>, balance He) durante la etapa de captura, y condiciones reductoras (1000 ppm de NO, 1000 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0,5 % de O<sub>2</sub>, balance He) durante la etapa de regeneración.

### **Resultados y discusión**

En la Figura 1 se representa la variación de la concentración de NO<sub>x</sub> y de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> a la salida del reactor frente al tiempo, durante la transición potencioestática llevada a cabo a 300 °C entre condiciones oxidantes y reductoras. Inicialmente se mantuvieron condiciones oxidantes en la atmósfera de reacción y se aplicó un potencial de 3 V durante 15 minutos, con el objetivo de mantener la superficie de Pt libre de iones potasio, lo que permite definir un estado de referencia. En estas condiciones, la concentración de NO<sub>x</sub> se mantuvo aproximadamente en unas 800 ppm, debido a la actividad de la película de Pt en el proceso SCR.

Transcurridos 15 minutos, se aplicó un potencial de -1,5 V durante 30 minutos, lo que produjo un pronunciado descenso de la concentración de NO<sub>x</sub> hasta alcanzar un valor mínimo; por su parte, la concentración de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> se incrementó considerablemente. Durante la aplicación de este potencial negativo, una cierta cantidad de iones potasio fueron transferidos a la superficie del catalizador, modificándose la capacidad de quimisorción del metal con las distintas moléculas de reactivo [2]. Según la teoría actual del fenómeno de promoción electroquímica, la transferencia de iones electropositivos al catalizador incrementa la adsorción de aceptores de electrones, principalmente O<sub>2</sub>,

inhibiendo simultáneamente la adsorción de donadores de electrones ( $C_3H_6$ ) [2-3]. Esta suposición puede ser verificada por el incremento observado de la oxidación del NO (etapa limitante del proceso de captura), fruto del aumento pronunciado del número de centros activos del catalizador ocupados por el  $O_2$  durante la aplicación del potencial negativo. Por todo ello, el descenso observado de la concentración de  $NO_x$  durante la polarización negativa fue atribuido al fenómeno de captura electroquímica de los  $NO_x$  por los iones potasio enviados al catalizador en forma de nitratos de potasio [4]. De este modo, durante la etapa de captura electroquímica en condiciones oxidantes, la concentración de  $NO_x$  disminuyó hasta un valor mínimo de 450 ppm en un tiempo de 17 min, capturándose un total de 10,2  $\mu\text{mol}$  de  $NO_x$ .

Posteriormente, ésta aumentó hasta alcanzar la concentración de entrada, lo que indica la saturación de todos los centros de potasio, finalizando por tanto la capacidad de almacenamiento del catalizador. A los 45 minutos del inicio del experimento, la atmósfera de reacción fue cambiada a condiciones reductoras aplicando simultáneamente un potencial positivo de 3 V durante 15 minutos. En estas condiciones, pudo observarse un pronunciado incremento de la concentración de  $NO_x$  durante los primeros instantes hasta alcanzar un máximo, seguido de un pronunciado descenso. Durante la aplicación de este potencial positivo, los iones potasio son forzados a migrar al electrolito sólido, liberando parte de los  $NO_x$  capturados en la fase anterior.

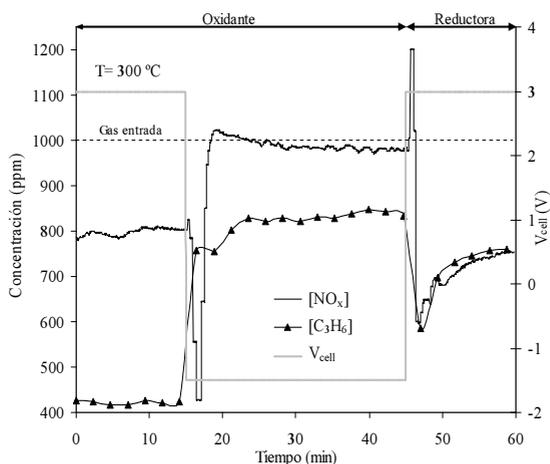


Figura 1. Variación de la concentración de  $NO_x$  y  $C_3H_6$  a la salida del reactor frente al tiempo durante el experimento NSR a 300 °C.

Aproximadamente 0,95  $\mu\text{mol}$  de  $NO_x$  fueron desorbidos a la fase gas, mientras que el resto de los  $NO_x$  capturados fueron reducidos por el  $C_3H_6$  a  $N_2$ . En concordancia con estudios anteriores [5], no se apreció la formación de  $N_2O$  durante la reducción de los nitratos capturados. Puede observarse también que durante la etapa de regeneración, las concentraciones de  $NO_x$  y de  $C_3H_6$  alcanzaron un valor mínimo. Esto fue atribuido a que durante la polarización positiva, se alcanzó un contenido óptimo de promotor en el catalizador para el proceso de SCR de  $NO_x$ . Por lo tanto, cabe señalar que junto con el fenómeno de captura y regeneración electroquímica tiene lugar un incremento adicional de la reacción SCR durante la regeneración del catalizador, debido al fenómeno de promoción electroquímica [2-4], lo que supone una mejora adicional en el comportamiento del sistema.

#### Referencias

- [1] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *J. Catal.* 204, 175 (2001).
- [2] C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, H.-G. Lintz, *Catal. Today* 11, 303 (1992).
- [3] A. de Lucas-Consuegra, F. Dorado, J.L. Valverde, R. Karoum, P. Vernoux, *J. Catal.* 251, 474 (2007).
- [4] A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, P. Sánchez, F. Dorado, J.L. Valverde, *J. Catal.* 259, 54 (2008).
- [5] S. Hammache, L.R. Evans, E.N. Coker, J.E. Miller, *Appl. Catal. B* 78, 315 (2008).

## COMPARACIÓN ENTRE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS DE DESINFECCIÓN BACTERIANA Y DE OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES QUÍMICOS

*R. van Grieken, J. Marugán, C. Pablos, Departamento de Tecnología Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid  
@: javier.marugan@urjc.es*

### Introducción

Los tratamientos químicos convencionales para la desinfección de aguas, como cloración y ozonización generan subproductos de desinfección potencialmente dañinos para la salud humana. Por tanto, la contaminación de las aguas de consumo humano es un problema actual, no sólo en países en vías de desarrollo sino también en países desarrollados, lo que conlleva la investigación de tecnologías alternativas a los tratamientos actuales para la desinfección de agua, entre las que se encuentra la fotocatalisis heterogénea. Sus principales ventajas son su capacidad para trabajar bajo condiciones ambientales, sin necesidad de adicionar reactivos químicos, así como la posibilidad de utilizar luz solar como fuente de radiación.

Varios grupos de investigación han estudiado la influencia de distintos factores en la inactivación de microorganismos, como la cinética del proceso [1], tipo de catalizador [1], composición química del agua [1, 2], intensidad de luz [2], efecto residual [3] o contribución al proceso de metales como la plata [4] o el hierro [5]. De ellos puede concluirse la existencia de algunas diferencias entre procesos fotocatalíticos de inactivación bacteriana y de oxidación de contaminantes químicos. Por ello, el objetivo de este trabajo se centra en el estudio de las principales similitudes y diferencias en la eficacia de ambos procesos en función de aspectos como disposición de catalizador, composición química del agua o intensidad de radiación.

### Metodología

Los experimentos se han llevado a cabo en un fotorreactor anular que opera en circuito cerrado con recirculación desde un depósito agitado con 1 L de volumen total de trabajo. Como fuente de radiación se utiliza una lámpara de luz negra de 6 W de potencia colocada en el eje del fotorreactor. En los experimentos de desinfección se utilizó como microorganismo modelo *Escherichia coli* K12 (CECT 4624), siguiéndose la concentración de bacterias viables mediante diluciones en serie y posterior recuento en placa. Para los experimentos de oxidación se utilizó azul de metileno, compuesto propuesto como modelo para determinar la actividad fotocatalítica de recubrimientos [6], midiéndose la evolución de su concentración a través del descenso de absorbancia de la disolución a 664 nm.

### Resultados y discusión

La figura 1 muestra el efecto de la presencia de iones inorgánicos en el agua sobre la eficacia fotocatalítica de ambos procesos. En primer lugar, cabe destacar que la cinética de desinfección es claramente más compleja al presentar tres zonas bien diferenciadas: 1) un retardo inicial, ya que los ataques acumulativos de especies oxidantes no causan daños irreversibles sobre la pared celular hasta un determinado umbral; 2) una zona de inactivación logarítmica correspondiente a un proceso de primer orden; y 3) una cola final o desaceleración

del proceso debido a la competencia por los radicales hidroxilo de los compuestos liberados en la lisis celular con las bacterias aún viables y con el catalizador por la absorción de fotones.

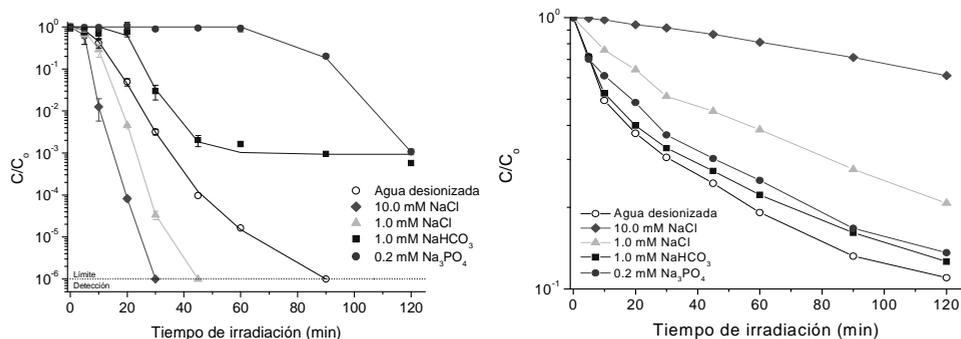


Figura 1. Efecto de la presencia en el agua de iones inorgánicos sobre la eficacia fotocatalítica en la inactivación de *E. coli* (izquierda) y en la degradación del azul de metileno (derecha) en condiciones equivalentes de irradiación y concentración de catalizador ( $0,1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 en suspensión).

En cuanto al efecto de la composición química del agua se observa una mayor sensibilidad del proceso fotocatalítico de inactivación ante la presencia de bicarbonatos y fosfatos, reduciendo ambos de manera significativa la velocidad de desinfección, afectando por contra levemente a la degradación del colorante. Por otro lado, la presencia de cloruros reduce drásticamente la eficacia del proceso de oxidación, confirmando la competencia de los iones inorgánicos con el contaminante por los radicales hidroxilo. En cambio, la presencia cloruros conduce a un significativo incremento de la velocidad de desinfección, lo cual puede ser debido a la formación de  $\text{Cl}_2$ , compuesto con una elevada actividad desinfectante pero reducido poder oxidante frente al azul de metileno.

## Conclusiones

Los procesos de desinfección fotocatalítica son más sensibles a las variables de operación y a las características del agua que los procesos de oxidación, lo que impide extrapolar los resultados obtenidos en la degradación de contaminantes a la inactivación de microorganismos.

## Referencias

- [1] Marugán J., van Grieken R., Sordo C. y Cruz C. (2008). Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions. *Applied Catalysis, B: Environmental*, Vol. 82(1-2), pp. 27-36.
- [2] Rincón A.G. y Pulgarín C. (2004). Effect of pH, inorganic ions, organic matter and  $\text{H}_2\text{O}_2$  on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by  $\text{TiO}_2$ . Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis, B: Environmental*, Vol. 51(4), pp. 283-302.
- [3] Rincón A.G. y Pulgarín C. (2004). Bactericidal action of illuminated  $\text{TiO}_2$  on pure *Escherichia coli* and natural bacteria consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 49, pp. 99-112.
- [4] Coleman H.M., Marquis C.P., Scott J.A., Chin S.S. y Amal R. (2005). Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 113, pp. 55-63.
- [5] Rincón A.G. y Pulgarín C. (2007).  $\text{Fe}^+$  and  $\text{TiO}_2$  solar-light-assisted inactivation of *E. coli* at field scale. Implications in solar disinfection at low temperature of large quantities of water. *Catalysis Today* Vol. 122, pp. 128-136.
- [6] Tschirch J., Dillert R., Bahnemann D., Proft B., Biedermann A. y Goer B. (2008). Photodegradation of methylene blue in water, a standard method to determine the activity of photocatalytic coatings? *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 34(4), pp. 381-392.

## OPTIMIZACIÓN DEL AGENTE OXIDANTE EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE BROMURO DE ETIDIO

J. Carbajo, C. Adán, A. Martínez-Arias, A. Bahamonde. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie N°2 28049, Cantoblanco, Madrid. e-mail: jaimecarbajo@icp.csic.es

### Introducción

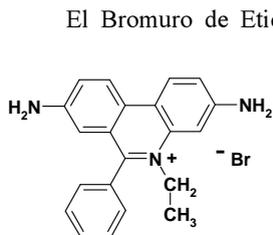


Figura 1.- Estructura química del Bromuro de Etidio.

El Bromuro de Etidio (BrEt, Figura 1), molécula orgánica altamente mutagénica, es frecuentemente utilizada en biología molecular como agente para visualizar ácidos nucleicos en geles de electroforesis [1]. Sin embargo, a pesar de su amplio uso y aunque existen diversos métodos para su detoxificación, su degradación total es compleja, y los residuos generados son llevados a incineradoras especiales. Los bajos volúmenes y concentraciones con los que se trabaja, hacen de esta molécula un contaminante idóneo para ser degradado mediante fotocatalisis heterogénea, ya que el elevado poder oxidante de las especies generadas durante el proceso fotocatalítico permite la mineralización completa del BrEt evitando, de este modo, la obtención de subproductos más tóxicos o mutagénicos que el propio contaminante inicial. El presente trabajo estudia la degradación de BrEt mediante el empleo de fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$  tanto con  $\text{O}_2$  como con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , teniendo como objetivo final la optimización de parámetros de reacción relacionados con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y, por tanto, la mejora y reducción del coste del oxidante en la degradación fotocatalítica de BrEt.

### Procedimiento Experimental

Los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$  fueron preparados mediante una síntesis sol-gel en microemulsiones inversas, dopados con distintos contenidos de hierro (0, 0.5, 1, 2 y 5 % atómico) y calcinados a 450 °C. Posteriormente fueron caracterizados mediante diversas técnicas físico-químicas (DRX, UV-vis, XPS, etc.). La actividad fotocatalítica para la degradación de 20 mg/L de BrEt fue medida en un fotoreactor cilíndrico tipo "slurry" equipado con una lámpara de inmersión de alta presión de Hg. La cantidad de catalizador utilizada para los experimentos se fijó en 0.5 g/L. En las reacciones llevadas a cabo con  $\text{O}_2$ , se utilizó un caudal de 100 Ncc/min y en las reacciones donde se empleó  $\text{H}_2\text{O}_2$  se añadieron cantidades variables para su optimización. Para el seguimiento de la reacción se analizó el contenido de Carbono Orgánico Total (COT), y la concentración de BrEt y de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se determinó mediante espectrofotometría UV-vis.

### Resultados y discusión

En primer lugar se realizó un estudio de adsorción de BrEt con todos catalizadores sintetizados. Como se observa en la Tabla 1, la disminución de la adsorción está directamente relacionada con el aumento de la cantidad de Fe incorporado y con las propiedades ácido/base superficiales de los catalizadores (aumento de la acidez superficial y disminución del  $\text{pH}_{\text{slurry}}$ ). En esta línea, los estudios de fotodegradación de BrEt realizados con oxígeno, permitieron concluir que en los catalizadores con un mayor carácter básico superficial ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Fe0.5}$ ) se

favorece la quimisorción de la molécula de BrEt. De manera que el COT residual detectado en disolución podría estar relacionado con distintos intermedios previamente quimisorbidos sobre la superficie de estos catalizadores [2]. Sin embargo, en sistemas dopados con cantidades superiores al 0.5 % atómico, puede considerarse que la adsorción prácticamente no afecta a la degradación fotocatalítica de BrEt, siendo los catalizadores con un 1 y 2 % at. de Fe los que alcanzaron mejores reducciones de COT (~ 60 %) con eliminación total de BrEt. Entre ellos, el catalizador TiO<sub>2</sub>-Fe1 presentó las mejores propiedades químico-físicas para la fotodegradación del BrEt, por lo que fue seleccionado para un estudio posterior con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

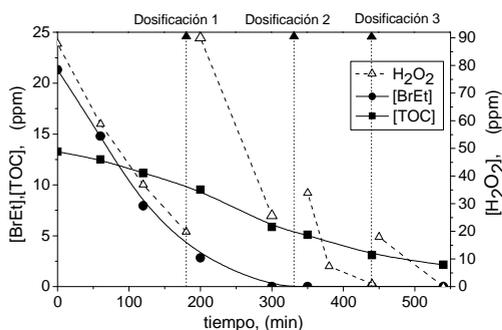


Figura 2.- Estudio de la dosificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a lo largo de la fotodegradación de 20 ppm de BrEt

degradar todo el BrEt (80 mg/L), y el doble de la estequiométrica (160 mg/L), observándose que en ninguno de los casos la concentración añadida era suficiente como para reducir todo el COT del medio, por este motivo, y una vez consumido el oxidante, se añadió una segunda cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> igual a la adicionada inicialmente. De estos estudios se concluyó que un exceso de la concentración de oxidante en el medio de reacción, puede favorecer reacciones competitivas en las que los radicales hidroxilo formados reaccionan con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (efecto “*scavenging*”) afectando negativamente al proceso de foto-oxidación de materia orgánica [3]. Por tanto, una dosificación a lo largo del tiempo de reacción, con concentraciones puntuales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inferiores a la cantidad estequiométrica, evitará el fenómeno de “*scavenging*”, y favorecerá la degradación fotocatalítica del BrEt. Este hecho puede observarse en la Figura 2 donde se representa la evolución de la concentración de BrEt y COT junto al consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Efectivamente la dosificación de concentraciones parciales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a lo largo del tiempo de reacción, da lugar a una mejora importante en la conversión final de COT (84%), lo que determina que la fotocatalisis con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se presente como una prometedora alternativa para la eliminación de BrEt en disoluciones acuosas diluidas.

#### Agradecimientos

Se agradece al MICINN el apoyo económico recibido por el proyecto CTM-60577/TECNO.

#### Referencias

- [1] C. Zhao, S. Sun, K. Yang, M. Nomizu, N. Nishi, *J. Appl. Polym. Sci.* 98, 1668 (2005).
- [2] C. Adán, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Bahamonde, *Appl. Catal. B: Environm.* 76, 395 (2007).
- [3] P. Bautista, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. A. Zazo, J. J. Rodríguez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83, 1323 (2008).

Tabla 1. Estudio de adsorción y propiedades superficiales de los catalizadores estudiados

Catalizador	Acidez (mmol/g)	pH <sub>slurry</sub>	% Ads
TiO <sub>2</sub>	0.206	8.4	56
TiO <sub>2</sub> -Fe0.5	0.190	6.9	29
TiO <sub>2</sub> -Fe1	0.257	6.7	8.5
TiO <sub>2</sub> -Fe2	0.337	4.9	6.5
TiO <sub>2</sub> -Fe5	0.362	5.6	6.9

Para optimizar el empleo del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realizaron, en primer lugar, dos ensayos añadiendo inicialmente la cantidad estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necesaria para

## PROMOCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA REDUCCIÓN DE NO<sub>x</sub> EN CONDICIONES REALISTAS A ESCALA PILOTO

E. Ruiz, M. Maroño, J.M. Sánchez, J. Otero, CIEMAT, Avda. Complutense 22 28040, Madrid  
(a): esperanza.ruiz@ciemat.es

### Introducción

La reducción catalítica selectiva (RCS) con hidrocarburos resulta prometedora para la eliminación de NO<sub>x</sub> en corrientes ricas en oxígeno donde la aplicación de la RCS con NH<sub>3</sub> presenta inconvenientes. El uso de la promoción electroquímica para mejorar la actividad y selectividad de la RCS de NO<sub>x</sub> con C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, se ha estudiado ampliamente a escala de laboratorio. Sin embargo, aspectos relativos al escalado de la tecnología, tales como la operación a elevados caudales, con composiciones de gas realistas y utilizando configuraciones de catalizador-electrodo fácilmente adaptables a los dispositivos catalíticos existentes, necesitan estudiarse en detalle con vistas a su aplicación práctica a la eliminación de NO<sub>x</sub> en gases de escape de combustión [1].

### Experimental

Los ensayos de RCS de NO<sub>x</sub> con C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, se realizaron en una planta piloto [2] previamente adaptada al proceso de promoción electroquímica. El catalizador electroquímico [3] utilizado consiste en un tubo de K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (electrolito sólido), recubierto internamente por Pt (electrodo catalizador) y externamente por Au (contraelectrodo).

Tabla 1. Condiciones de operación

Gas	T, K	Caudal, l h <sup>-1</sup>
Estándar	523-623	300-600
+10% CO <sub>2</sub>	573-623	600
+10 % H <sub>2</sub> O	573-623	600
+500ppm N <sub>2</sub> O	573-623	600
+150ppm SO <sub>2</sub>	523-573	600

La tabla 1 recoge las condiciones de operación utilizadas. Se realizaron ensayos tanto en gas estándar (2000 ppm NO, 2000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), como en presencia de los inhibidores y venenos típicos de los gases de combustión, para analizar su efecto individual sobre el catalizador electroquímico.

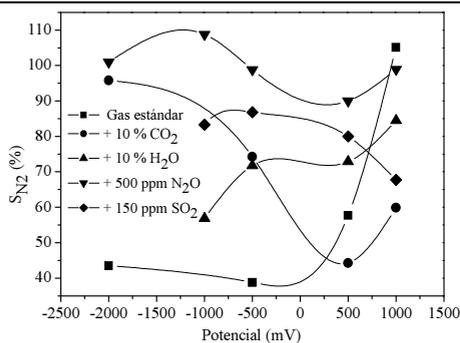
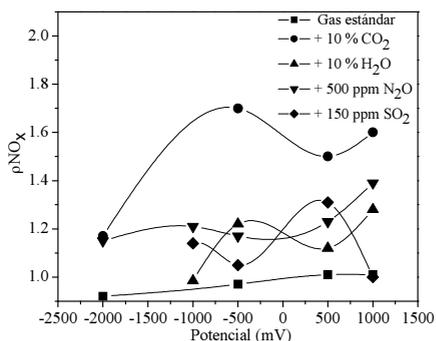
### Resultados y discusión

El efecto de la polarización sobre el ratio de mejora de conversión de NO<sub>x</sub> (ρNO<sub>x</sub>) y sobre la selectividad a N<sub>2</sub> (S<sub>N2</sub>) se muestra en las Figuras 1 y 2 respectivamente, definiéndose éstos como:

$$\rho NO_x = \frac{XNO_x^p}{XNO_x^{mp}} \quad (1)$$

$$S_{N_2} = \frac{r_{N_2}}{r_{N_2} + r_{N_2O}} \times 100 \quad (2)$$

donde  $XNO_x^p$  y  $XNO_x^{mp}$  son las conversiones de NO<sub>x</sub> con y sin promoción electroquímica respectivamente, y  $r_{N_2}$  y  $r_{N_2O}$  las velocidades de formación de N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O respectivamente.


 Figura 2.-  $S_{N_2}$  vs. potencial (573 K, 600 l h<sup>-1</sup>)

 Figura 1.-  $\rho_{NO_x}$  vs. potencial (573 K, 600 l h<sup>-1</sup>)

Como se observa en las Figuras 1 y 2, independientemente de la composición de gas utilizada, existen ciertos valores de potencial aplicado que permiten optimizar el comportamiento del catalizador, pues redundan en una mejora de la actividad catalítica para la RCS de NO<sub>x</sub> con C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, manteniendo un nivel aceptable de selectividad a N<sub>2</sub>.

Como se desprende de la variación de  $\rho_{NO_x}$  en la Figura 1, la adición de cualquiera de los componentes gaseosos (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>) al gas estándar hace que el efecto promocional sobre la actividad catalítica sea más pronunciado y da lugar a un cambio en el comportamiento catalítico que pasa de electrofóbico (la velocidad de reacción disminuye con la presencia de promotor electroquímico al disminuir el potencial) a tipo volcán o volcán invertido (la velocidad de reacción presenta un máximo o un mínimo a cierto valor del potencial).

Como se observa en la Figura 2, la adición de cualquiera de los componentes gaseosos (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>) al gas estándar hace que el efecto promocional sobre la selectividad a N<sub>2</sub> sea más acusado, alcanzándose, en general, valores mayores de ésta para un potencial dado. Se observa, así mismo, que en presencia de N<sub>2</sub>O, se obtienen algunos valores de selectividad a N<sub>2</sub> superiores al 100 %, lo cual significa que se produce simultáneamente la reducción de N<sub>2</sub>O por C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

## Conclusiones

El catalizador electroquímico tubular de Pt/ K-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podría ser una alternativa para la aplicación práctica futura de la promoción electroquímica a la eliminación de NO<sub>x</sub> en gases de escape de combustión, ya que puede ser promocionado a bajas temperaturas, elevados caudales de gas y en condiciones de operación y composición de gas realistas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación recibida a través del Plan Nacional 2004-2007 (proyecto CTQ2004-07350-C02-02/PPQ) y a la UCLM la aportación del catalizador y la colaboración prestada.

## Referencias

- [1] D. Tsiplakides, S. Balomenou, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 14 (2), 97 (2008).
- [2] E. Ruiz, M. Maroño y J.M. Sánchez, en *Actas de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'07)*, Bilbao, 2007.
- [3] A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, P. Sánchez, F. Dorado, J.L. Valverde, *J. Catal.* 259, 54 (2008).

## OXIDACIÓN COMPLETA DE METANO SOBRE Pd/YSZ Y Pd/CeO<sub>2</sub>/YSZ POR PROMOCIÓN ELECTROQUÍMICA

*C. Jiménez-Borja\**, J. L. Valverde, F. Dorado, J. M. García-Vargas, A. de Lucas-Consuegra  
Chemical Engineering Department. University of Castilla-La Mancha. Av. Camilo José Cela  
12, 13071, Ciudad Real (Spain). E-mail: Carmen.JBorja@uclm.es, Phone number: 926-295300

### Introducción

La oxidación catalítica es la opción más atractiva para obtener energía térmica del metano. Otra de las aplicaciones principales de la combustión completa de metano es la eliminación de sus emisiones provenientes del gas natural. Los catalizadores basados en paladio muestran una actividad muy alta en la combustión catalítica de metano [1]. El objetivo de este trabajo es estudiar la oxidación de metano sobre catalizadores de paladio utilizando el fenómeno de la promoción electroquímica (efecto NEMCA), descubierto por el grupo del profesor Vayenas hace más de 25 años [2]. Por primera vez la película catalítica ha sido preparada mediante impregnación directa sobre el sólido electrolito. Por otra parte, se ha estudiado la modificación del soporte de YSZ mediante la adición de ceria (CeO<sub>2</sub>) ya que la combinación de ZrO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> puede aumentar la capacidad de almacenamiento de oxígeno, mejorando así sus propiedades redox y la actividad catalítica, además de la resistencia a alta temperatura.

### Experimental

Los catalizadores electroquímicos usados en este estudio han sido Pd/YSZ y Pd/CeO<sub>2</sub>/YSZ, formados por una capa porosa de paladio depositada sobre uno de los lados del electrolito sólido YSZ y que ha sido preparada tras sucesivas etapas de deposición y descomposición térmica de una disolución precursora de paladio. El contraelectrodo y el electrodo de referencia están formados por una capa de oro que ha sido depositado en el otro lado del electrolito a partir de una pasta orgánica. Para preparar el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub>/YSZ, primero se impregna el YSZ con ceria utilizando una disolución precursora, obteniéndose 0,7 mg Ce/cm<sup>2</sup>. La dispersión del metal obtenida fue del 6% para el Pd/YSZ y del 11% para el Pd/CeO<sub>2</sub>/YSZ. Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor específico de cuarzo de cámara única. La composición del alimento fue: 4000 ppm CH<sub>4</sub>, 10000 ppm O<sub>2</sub>, He para completar el balance y un caudal de 9 l/h. El análisis de los gases fue realizado mediante un infrarrojo de CO<sub>2</sub>/CO y un microcromatógrafo de gases.

### Resultados y Discusión

La actividad catalítica fue estudiada a 600 °C y a presión atmosférica para el catalizador Pd/YSZ mediante transiciones galvanostáticas. La Figura 1 muestra la variación del potencial y de la velocidad de reacción del metano al aplicarse una intensidad de corriente constante positiva de 30 mA. Debido a esta intensidad los iones de oxígeno migran desde el electrolito sólido hacia la superficie catalítica, obteniéndose un aumento en la velocidad de reacción de 2,3. Esto es debido a la presencia de especies aceptoras de electrones en la superficie metálica, por ejemplo oxígeno iónico, que incrementa la función de trabajo, aumentando así la fuerza de enlace en la quimisorción de especies electrodonadoras, como es el metano [3]. También se puede observar que la velocidad de reacción en circuito abierto tras la polarización positiva es mayor que antes de polarizar. Por lo tanto se observa un efecto promocional permanente. Esto puede ser debido a la oxidación electroquímica del metal, con lo que habría una mayor cantidad de especies de PdO, ya que se ha demostrado que esta especie es la fase activa para la reacción de oxidación de metano [4]. La Figura 2 muestra el efecto en estado estacionario al aplicar potencial en la

velocidad de reacción del metano sobre Pd/CeO<sub>2</sub>/YSZ. Como se muestra en la Figura, el sistema presenta comportamiento electrofóbico, ya que la velocidad de reacción aumenta con polarizaciones positivas, mientras que las polarizaciones negativas provocan una disminución en la velocidad de reacción. Así se puede observar un aumento en la velocidad de reacción del 40% al aplicar un potencial positivo de 2 V. Además, el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub>/YSZ presenta una mayor velocidad de reacción en circuito abierto a más baja temperatura. Esto es debido a que el paladio se encuentra como PdO en su mayor parte debido a la gran capacidad de almacenamiento de oxígeno de la ceria.

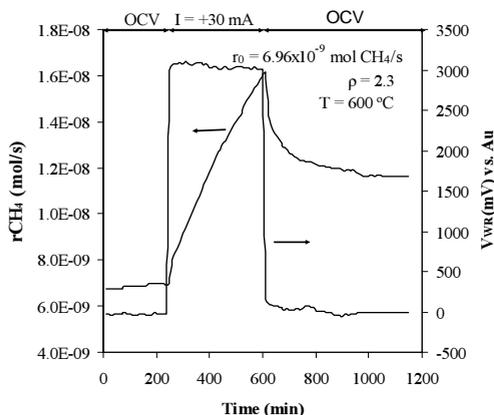


Figura 1.- Velocidad de reacción  $r$  y respuesta del potencial del catalizador al aplicar intensidad positiva sobre Pd/YSZ

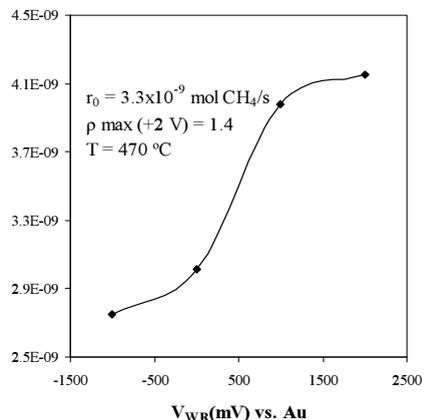


Figura 2.- Efecto en estado estacionario al aplicar potencial ( $V_{WR}$ ) sobre la velocidad de reacción sobre Pd/CeO<sub>2</sub>/YSZ

## Conclusiones

Los catalizadores Pd/YSZ y Pd/CeO<sub>2</sub>/YSZ pueden ser promocionados electroquímicamente, mostrando actividad a una de las más bajas temperaturas encontradas hasta ahora para la promoción electroquímica de combustión de metano.

## Agradecimientos

Al Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Proyecto CTQ2007-62512/PPQ) y al proyecto europeo Marie Curie (EFEPOC proyecto MSCF-CT-2006-046201).

## Referencias

- [1] P. Gélin, M. Primet. *App. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 1.
- [2] M. Stoukides, C.G. Vayenas, *J. Catal.* 70 (1981) 137.
- [3] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
- [4] S. Ahmed Jalal, D. Zhang, M. Machida, *Catal. Commun.* 10 (2008) 192.

## **PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A BAJA TEMPERATURA MEDIANTE CATALIZADORES DE Pt/YSZ PROMOCIONADOS ELECTROQUÍMICAMENTE**

*A. de Lucas Consuegra, A. Caravaca, M.J. Martín de Vidales, F. Dorado, J.L. Valverde,  
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla  
la Mancha, Avda. Camilo José Cela, 12, Ciudad Real*  
*@: [angel.caravaca@uclm.es](mailto:angel.caravaca@uclm.es)*

### **Introducción**

El metano, como principal componente del gas natural, es una materia prima de gran importancia. A pesar de ello, hay dos factores fundamentales que limitan su uso como tal: su difícil y poco económico transporte, y la dificultad para convertirlo en productos de elevado valor añadido. En este sentido, debido a la emergente era de producción de hidrógeno, es muy importante convertir metano hacia  $H_2$  de la forma más económica posible. Hoy día, la ruta dominante para la producción del mismo es la reacción de reformado de metano con vapor de agua [1], la cual requiere su conversión hacia gas de síntesis (mezcla  $CO + H_2$  en proporción 3:1). Sin embargo, esta reacción requiere elevadas temperaturas para alcanzar conversiones razonables, disminuyendo por tanto la economía del proceso. Por otro lado, el fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis (también conocido como efecto NEMCA) permite modificar la actividad catalítica de los catalizadores mediante la aportación o eliminación de iones promotores suministrados por un electrolito sólido [2]. El objetivo del presente trabajo consiste en la aplicación del fenómeno de promoción electroquímica a la reacción de reformado de metano con vapor de agua utilizando un catalizador electroquímico de Pt soportado sobre YSZ.

### **Procedimiento experimental**

Los experimentos de promoción electroquímica en la reacción de reformado de metano fueron realizados a presión atmosférica y a una temperatura de 500 °C mediante un catalizador electroquímico de Pt/YSZ bajo la aplicación de diferentes polarizaciones ( $\pm 2$  V). La composición de la mezcla de reacción es: 5000 ppm  $CH_4$ , 6.5 %  $H_2O$ , utilizando  $N_2$  como gas portador para dar un caudal total de 150 ml/min. En primer lugar, el contra-electrodo y el electrodo de referencia fueron depositados en una de las caras del electrolito sólido de YSZ (19 mm) mediante la aplicación de una pasta comercial de Au y posteriormente fue calcinado a 800 °C durante 2 h. A continuación, el catalizador-electrodo de trabajo fue depositado mediante spraying de una dispersión de Pt/C (60 % w/w) sobre la otra cara del electrolito. A continuación, ésta fue calcinada a 700 °C durante 3 h en atmósfera de aire. Tanto los reactivos como los productos fueron analizados mediante un micro-cromatógrafo de gases.

### **Resultados y discusión**

La posibilidad de utilizar el catalizador electroquímico en el reformado de metano con vapor de agua ha sido investigada, en primer lugar, bajo la realización de varias transiciones

potenciostáticas a baja temperatura (500 °C). La Figura 1 muestra la variación de la velocidad de formación de H<sub>2</sub> con respecto al tiempo durante las variaciones en la polarización aplicada, de -2 V a 2 V, junto con los perfiles de intensidad de corriente. Por otro lado, la Figura 2 muestra la variación del potencial en circuito abierto (OCV) con respecto a cada uno de los compuestos alimentados al sistema de reacción: CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O y la mezcla de ambos. Así pues, en la Figura 1 se puede observar que un incremento en el potencial aplicado de -2 V a 2 V da lugar a un fuerte incremento en la velocidad de formación de H<sub>2</sub> ( $\rho = 3.21$ ). Esto se debe a la migración de los iones de O<sup>2-</sup> desde el electrolito sólido hacia la superficie catalítica, tal y como demuestran las curvas de intensidad de la Figura. Atendiendo al fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis [2], la presencia de iones electronegativos de O<sup>2-</sup> en el catalizador (aplicación de un potencial eléctrico positivo) favorece la adsorción de especies donadoras de electrones, mientras que dificulta la adsorción de especies aceptoras de electrones, y viceversa para la aplicación de un potencial eléctrico negativo. Así pues, la aplicación de un potencial eléctrico positivo incrementa la velocidad de formación de H<sub>2</sub> debido a la adsorción de metano en el catalizador. La Figura 2 confirma la naturaleza electrónica de los reactivos de este proceso, metano y vapor de agua. En esta figura se puede observar que la medida del potencial eléctrico en circuito abierto es mayor para el agua que para el metano. De acuerdo con estudios anteriores [3,4], las medidas en circuito abierto permiten obtener una importante información acerca de la naturaleza electrónica de los compuestos de entrada al sistema de reacción. En este sentido, elevados valores del potencial generado son representativos de especies aceptoras de electrones y viceversa. Por ello podemos decir que el metano se comporta como un donador de electrones con respecto al agua, lo cual corrobora el efecto promocional anteriormente visto.

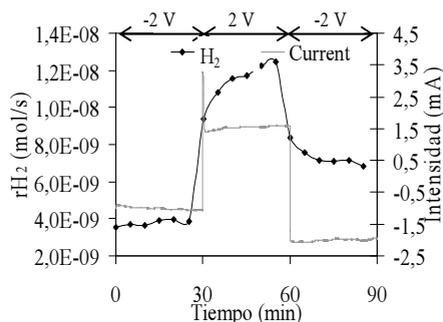


Figura 1.- Velocidad de formación de H<sub>2</sub> y perfiles de intensidad frente al tiempo durante varias transiciones potenciostáticas a 500 °C

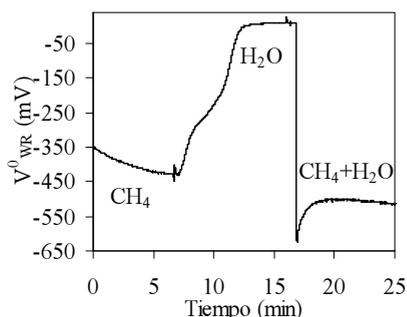


Figura 2.- Variación del potencial generado en circuito abierto frente al tiempo para cada reactivo

## Referencias

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Nørskov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 14460
- [2] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001
- [3] X. Li, F. Gaillard, P. Vernoux, *Ionics* 11 (2005) 103
- [4] Antonio de Lucas-Consuegra, Fernando Dorado, Carmen Jiménez-Borja, José L. Valverde, *Appl. Catal. B: Env* 78 (2008) 222

## CATALIZADORES PtRuMo/C PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO: EFECTO DEL PRETRATAMIENTO EN LA ELECTROOXIDACIÓN DEL METANOL

*N. Tsiouvaras<sup>1,2</sup>, M.V. Martínez Huerta<sup>1</sup>, U. Stimming<sup>2</sup>, J.L.G. Fierro<sup>1</sup> y M.A. Peña<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/ Marie Curie, 2. 28049 Madrid.*

<sup>2</sup>*Department of Physics, Technische Universität München, D-85748 Garching, Germany*

### Introducción

Las Pilas de Combustible de Metanol Directo (DMFC) se presentan como una alternativa muy atractiva a las pilas de membrana polimérica (PEMFC) ya que evitan las etapas de producción y almacenamiento de hidrógeno [1]. El metanol, al ser un combustible líquido, permite el uso de la infraestructura actual para su almacenamiento y distribución. Además, el metanol posee un elevado poder energético debido a la presencia de cuatro átomos de hidrogeno en cada molécula. La barrera principal que limita la comercialización de ese tipo de pilas es que los electrodos requieren altos contenidos de metales nobles para alcanzar densidades de corriente suficientemente elevadas así como reducir la pasivación del catalizador anódico por la adsorción de CO en los centros activos de platino. Recientemente nuestro grupo ha desarrollado un nuevo método de síntesis de nanopartículas de PtRu/MoOx depositadas sobre negro de humo con una alta tolerancia al CO [2]. En el presente trabajo se estudia el efecto que ejerce el pretratamiento de estos catalizadores bajo diferentes condiciones ambientales en la electrooxidación del metanol, medidos directamente en una DMFC.

### Experimental

Se han preparado catalizadores anódicos ternarios de PtRuMo siguiendo una metodología en dos etapas. En una primera etapa nanopartículas de PtRu (1:1) se incorporaron al soporte carbonoso (Vulcan XC 72R) mediante un método coloidal [3] y en una segunda etapa el Mo se incorporó mediante un método de impregnación convencional, utilizando  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  como precursor. De esta forma se prepararon catalizadores ternarios con un contenido metálico del 30% en peso de metales nobles y un 5% y un 2.5% en peso de Mo. Los catalizadores ternarios se trataron a 300°C, tanto en ambiente reductor con 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , como en presencia de He, y se compararon con el catalizador binario comercial de 30%PtRu/C (Johnson Matthey).

Los electrocatalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímica tales como técnicas analíticas de rayos X (XRD, TXRF, XPS) microscopia electrónica de transmisión (TEM) y termogravimetría (TG). Las medidas electroquímicas se realizaron a 70°C en una celda DMFC utilizando una MEA (Membrane Electrode Assembly) de 1 cm<sup>2</sup> de área activa y acoplada a un potencióstato. Se utilizó como cátodo un catalizador comercial de Pt/C (40% en peso) (ETEK). El contenido de Pt, utilizado tanto en el ánodo como en el cátodo, fue de 2 mg de Pt por cm<sup>2</sup> de área de electrodo. Para la caracterización electroquímica del ánodo en una configuración de media monocelda, se pasó una corriente de  $\text{H}_2$  por el cátodo que actúa como electrodo de referencia, y se utilizó el mismo cátodo como electrodo auxiliar. El sistema se alimentó con metanol en una concentración 2 M

## Resultados y Discusión

Los difractogramas de rayos X mostraron la presencia de Pt metálico en todos los catalizadores, pero no se observó ninguna fase cristalina de Ru o de Mo. Mediante microscopía electrónica de transmisión se observó que la distribución del tamaño medio de las nanopartículas oscila entre 2 y 3 nm, independientemente del pretratamiento utilizado.

Todos los catalizadores preparados presentaron una elevada tolerancia al CO, con el inicio de la oxidación del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  a  $\text{CO}_2$  a potenciales inferiores a 0.1 V, especialmente en los catalizadores tratados con  $\text{H}_2$ . En la Figura 1 se muestra la electrooxidación del CO del catalizador ternario PR5Mo300H<sub>2</sub> (5% Mo tratado a 300°C en H<sub>2</sub>), y se compara con el catalizador comercial. Se observa como el catalizador ternario comienza a oxidar el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  a  $\text{CO}_2$  a 0.03 V, es decir, a un potencial de 200 mV inferior al del catalizador comercial.

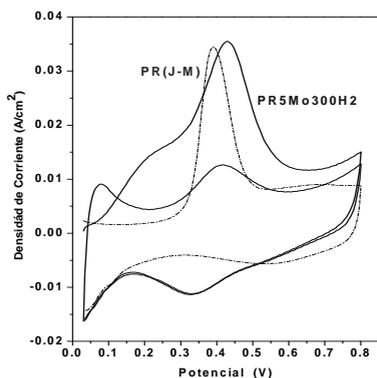


Figura 1. Electrooxidación del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  de los catalizadores PR5M300H<sub>2</sub> y el PtRu/C (J-M)

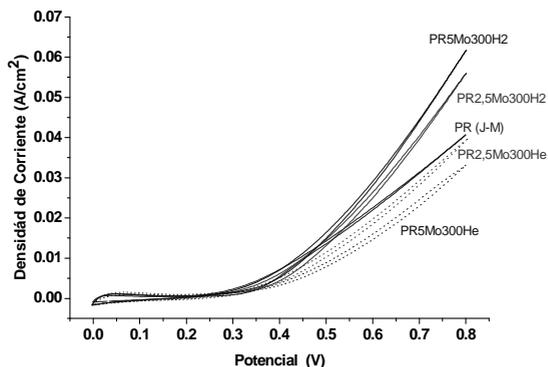


Figura 2. Electrooxidación de metanol de los catalizadores en una configuración de media monocelda

La actividad en la electrooxidación del metanol de los catalizadores se muestra en la Figura 2. Se observa como a potenciales superiores a 0.4 V los catalizadores tratados a 300°C en H<sub>2</sub> presentan una actividad superior tanto del catalizador comercial como de los catalizadores respectivos tratados en He. Esto parece indicar que la presencia de especies metálicas más reducidas facilitan la oxidación del metanol, bien inhibiendo parcialmente la adsorción del CO sobre la superficie del Pt o bien facilitando la oxidación del CO a  $\text{CO}_2$ , como demuestra el hecho que los catalizadores tratados en H<sub>2</sub> presentan una tolerancia superior al monóxido de carbono.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del presente trabajo al Ministerio de Ciencia e Innovación (ENE2007-67533-CO2-01)

## Referencias

- [1] A.S. Aricò, R. Srinivasan and V. Antonucci, *Fuel Cells* 1, 133–161(2001)
- [2] M.V. Martínez-Huerta, J.L. Rodríguez, N. Tsiouvaras, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, E. Pastor, *Chem Mater.* 20, 4249-4259 (2008).
- [3] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 229, 395 (1987).

## INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE DOPANTES NO METÁLICOS EN LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE $\text{TiO}_2$

*J. Aguado, M. J. López-Muñoz, A. Revilla*

*Departamento de Tecnología Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, c/  
Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, Spain  
e-mail: asunción.revilla@urjc.es*

### Introducción

Uno de los herbicidas más frecuentemente empleados en agricultura es la atrazina [2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina]. Esta sustancia caracterizada por ser no biodegradable y altamente resistente a tratamientos de degradación convencionales, está incluida en la lista de sustancias prioritarias de la Comisión Europea (EC) [1]. La cantidad máxima admisible de atrazina en aguas de consumo no debe exceder de 0,1  $\mu\text{g/L}$ , y los valores de alerta y alarma en aguas superficiales son 1 y 3  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. Este hecho hace que sea importante el desarrollo de procedimientos para su eliminación del medio ambiente. Estudios previos han demostrado la viabilidad de llevar a cabo el tratamiento de aguas contaminadas con atrazina mediante fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ . Uno de los inconvenientes del dióxido de titanio, sin embargo, es el escaso aprovechamiento de la luz solar que se consigue con este semiconductor debido a su valor de anchura de banda prohibida. La modificación de  $\text{TiO}_2$  mediante la incorporación de diferentes dopantes en la red del óxido es uno de los procedimientos que pueden permitir la utilización de la luz visible en el proceso fotocatalítico. Por este motivo, el objetivo del presente trabajo ha sido la síntesis y caracterización de  $\text{TiO}_2$  modificado mediante incorporación de elementos no metálicos, nitrógeno y azufre, y la evaluación de las propiedades fotocatalíticas de los materiales obtenidos para la degradación de atrazina con luz UV y visible.

### Procedimiento experimental

Para la síntesis de los catalizadores se utilizó tetraisopropóxido de titanio como fuente de titanio y tiourea como fuente de azufre mientras que se utilizó urea o hidróxido de tetrametilamonio (TMA) como fuente de nitrógeno [2, 3]. Las muestras se calcinaron a 823 K y 1023 K en dos atmósferas de calcinación diferentes, nitrógeno y aire. La caracterización de estas muestras se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, análisis elemental y espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa. Se llevaron a cabo las pruebas de actividad fotocatalítica irradiando disoluciones acuosas de atrazina (25  $\text{mg L}^{-1}$ ) con los fotocatalizadores sintetizados. Para la determinación y cuantificación de los diferentes productos obtenidos en la reacción se utilizó HPLC en modo gradiente y el grado de mineralización de la reacción fue determinado con el análisis del carbono orgánico total (TOC). Se realizaron medidas de ecotoxicidad a través de la inhibición de luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*.

### Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la estructura del anillo de triazina y en la tabla 1 los sustituyentes de los intermedios identificados en el proceso de degradación fotocatalítica de atrazina.

Compuesto	Sustituyentes		
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Atrazina	Cl	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Hidroxiatrazina	OH	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Desetilatrazina	Cl	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
Desisopropilatrazina	Cl	NH <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Hidroxidesetilatrazina	OH	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
Hidroxidesisopropilatrazina	OH	NH <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Desetildesisopropilatrazina	Cl	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
Amelina	OH	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
Amelida	OH	OH	NH <sub>2</sub>
Ácido cianúrico	OH	OH	OH

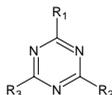


Figura 1. Anillo 1, 3, 5-triazina

La figura 2a muestra a modo de ejemplo la formación de los principales intermedios de la reacción de degradación de atrazina con TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno sintetizado a partir de urea y calcinado a 1023 K en atmósfera de aire (N-TiO<sub>2</sub>-1023 K). La actividad de este fotocatalizador sintetizado es muy similar a la del fotocatalizador comercial Degussa P25, tal y como se puede observar en la figura 2b.

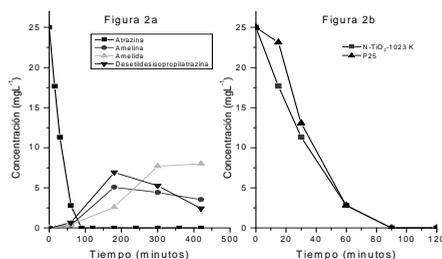


Figura 2. a) Principales intermedios en la degradación fotocatalítica de atrazina (25 mg L<sup>-1</sup>) con el fotocatalizador sintetizado N-TiO<sub>2</sub>-1023 K. b) Comparación del fotocatalizador sintetizado N-TiO<sub>2</sub>-1023 K y el comercial Degussa P25 en la degradación de atrazina (25 mg L<sup>-1</sup>)

Los resultados de ecotoxicidad demostraron que los compuestos intermedios que se van formando a lo largo de la reacción tienen un menor poder de inhibición que el compuesto de partida, atrazina.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comunidad de Madrid la financiación para este trabajo a través del proyecto "REMTAVARES" (S-0505/AMB/0395) y al Ministerio de Educación y Ciencia por los proyectos CTQ2006-04720 y "CONSOLIDER INGENIO 2010" (CSD2006-44).

#### Bibliografía

- [1] Directiva 2000/60/EC del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de Octubre de 2000, que establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas (L 327 de 22-12-2000).
- [2] R. Bacsa, J. Kiwi, T. Ohno, P. Albers, V. Nadochenko, J. Phys. Chem. B., 109 (2005) 5994-6003.
- [3] Q. Li, R. Xie, Y. W. Li, E. A. Mintz, J. K. Shang, Environ. Sci. Technol., 41 (2007) 5050-5056.

## EFEECTO DE LA ADICIÓN DE RENIO A ELECTROCATALIZADORES PT-SN/C PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE CO Y ETANOL

S. García-Rodríguez<sup>a</sup>, M. A. Peña<sup>a</sup>, J.L.G. Fierro<sup>a</sup>, P. Terreros<sup>a</sup>, P. Ocón<sup>b</sup>, S. Rojas<sup>a</sup>; <sup>a</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049 Madrid, <sup>b</sup>Departamento de Química-Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid @:srm@icp.csic.es

### Introducción

Las pilas de alcohol directo son dispositivos que convierten la energía química acumulada en moléculas como metanol o etanol directamente en energía eléctrica [1]. El etanol como combustible tiene numerosas ventajas frente al metanol. El diseño de un catalizador eficiente en la electrooxidación de etanol debe combinar alta tolerancia al CO con una alta habilidad para romper los enlaces C-C de la molécula de etanol bajo condiciones poco severas. Algunos metales como el Renio, han sido ampliamente usados en la reacción de reformado de nafta, proceso en el que es necesario la ruptura y formación de enlaces C-C [2]. No obstante, los estudios centrados en electrocatalizadores que contengan Renio son escasos en literatura [3]. Se conoce que los electrocatalizadores bimetalicos basados en PtSn aumentan la tolerancia al CO del electrocatalizador y exhiben una actividad superior en la electrooxidación de etanol, especialmente si la fase mayoritaria es la aleación Pt<sub>3</sub>Sn. Sin embargo, la síntesis de partículas nanométricas de Pt-Sn de composición controlada es aún complicada. La mayor parte de las rutas de síntesis conducen a un rango amplio de fases, tales como Pt, como metal o óxido, óxidos de Sn y aleaciones Pt-Sn [4]. Los resultados que se presentan comparan la actividad en la electrooxidación de CO y etanol de electrocatalizadores PtSn con electrocatalizadores ternarios modificados con Re. También se presentan el efecto de la temperatura en la electrooxidación de etanol.

### Experimental

La serie de catalizadores binarios fueron sintetizados mediante el método de impregnación-reducción con disoluciones de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y SnCl<sub>2</sub> en ácido clorhídrico y carbón Vulcan XC.-72R (Cabot). Las muestras se dejaron envejecer en un medio adecuado para evitar la sublimación del cloruro de estaño durante la calcinación a 200 °C y reducción bajo flujo de 10%H<sub>2</sub>/Ar a 200°C. Las muestras ternarias se obtuvieron por impregnación sucesiva de los catalizadores binarios con una disolución de ReCl<sub>3</sub>, siguiendo el mismo procedimiento posterior. Las muestras fueron ampliamente caracterizadas mediante TEM, EDX, DRX, TXRF, TEM, termogravimetría y XPS. Para las medidas electroquímicas se usó una celda convencional de vidrio de tres electrodos. Los catalizadores se depositaron sobre un electrodo de carbón vítreo mediante una tinta [5].

### Resultados y discusión

El método de impregnación-reducción es una ruta de síntesis simple que permite obtener catalizadores PtSn de composición controlada, siempre que se mantenga el proceso de envejecimiento antes del tratamiento térmico para evitar la evaporación de cloruro de estaño [6]. Esta pérdida de peso es identificada mediante termogravimetría (Figura 1a). Esta conclusión se soporta en resultados de termogravimetría y medidas de EDX. La distribución de fases después de los tratamientos térmicos se estudiaron por DRX y análisis de transformada de Fourier de micrografías de alta resolución (Figura 1b). Mediante estos análisis se detecta la fase aleada

Pt<sub>3</sub>Sn. La incorporación del Re resulta en una distribución bimodal en el tamaño de partícula. Durante la impregnación, el Re interacciona fuertemente con el estaño, extrayendo los átomos de estaño de las partículas aleadas Pt-Sn. Generalmente, las partículas de 1-2 nm corresponde a composiciones SnRe. El resto de partículas, a diferencia de los catalizadores PtSn, presentan una composición PtSn con un contenido atómico del 2-4% en Sn.

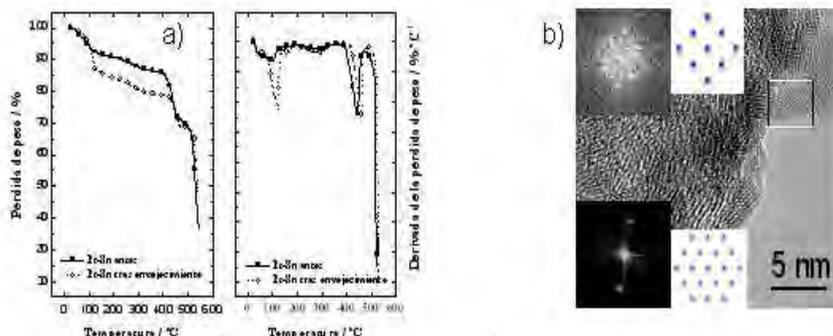


Figura 1. a) Perfiles de pérdida de peso antes y después del envejecimiento de la muestra PtSn; b) Micrografía electrónica de alta resolución. Las transformadas de Fourier de áreas seleccionadas se comparan con diagramas de electrones simulados (WebEMAPS) para distintas fases.

Se comprueba la presencia y estabilidad de los depósitos de Re mediante la aparición de un pico de corriente anódico a 0.5 V frente al electrodo normal de hidrógeno que se relaciona con la oxidación de especies ReOx [6]. La muestra PtSn exhibe el menor potencial de electrooxidación de etanol (Figura 2). La incorporación de Re resulta en un desplazamiento del potencial de electrooxidación de etanol hacia valores más anódicos, probablemente debido a la destrucción de las partículas de la fase aleada Pt<sub>3</sub>Sn. No obstante, sus potenciales de oxidación de etanol son siempre más catódicos que el del catalizador comercial de Pt. Los catalizadores con igual contenido en Re tienen potenciales de electrooxidación de etanol similares, independientemente de la relación atómica Pt/Sn. Se observan las mismas tendencias en la electrooxidación de CO. Experimentos cronoamperométricos adicionales a 70 °C muestran que las muestras ternarias con Re muestran una estabilidad ligeramente superior que los catalizadores bimetalicos PtSn.

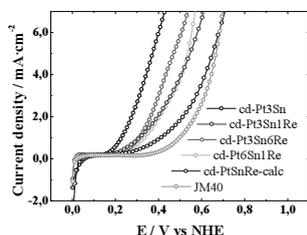


Figura 3. Polarización lineal a 10 mV/s en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M con etanol 2M.

#### Referencias

- [1] Lamy, C.; Léger, J.-M.; Srinivasan, S. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, 2001, Number 34; John O'M Bockris et al. Editors.; Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [2] Guryev, Y. V., Ivanova, I. I., Lunin, V. V., Grünert, W., van den Berg, M. W. E. *Appl. Catal. A*, 329(2007)16-21.
- [3] Anderson, A. D., Deluga, G. A., Moore, J. T., Vergne, M. J., Hercules, D. M., Kenik, E. A., Lukehart, C. M. A. J. *Nanoscience and Nanotechnology* 4 (2004) 809-816.
- [4] Markovic N. M., Ross P. N., Cattech 4 (2000) 110-126; b) Antolini, E. J. *Power Sources*, 170, (2007) 1-12;
- [5] Hernández-Fernández P., Rojas S., Ocoñ P., de Frutos A., Figueroa J.M., Terreros P., Peña M.A., Fierro J.L.G. *J. Power Sources* 177 (2008) 9-16.
- [6] Ciach S., Knowles D. J., Nicholson A. J. C., Swingle D. L., *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1443-1446.

## Catalizadores heterogéneos de Ir modificados para la hidrogenación enantioselectiva de $\alpha$ -cetoésteres

A.B. Dongil<sup>1</sup>, B. Bachiller-Baeza<sup>1</sup>, I. Rodríguez-Ramos<sup>1</sup>, A. Baiker<sup>2</sup>, C. Mondelli<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain, [abdongil@icp.csic.es](mailto:abdongil@icp.csic.es). <sup>2</sup>Institute for Chemical and Bioengineering, Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zurich, Hönggerberg, HCI, CH-8093 Zurich, Switzerland

### Introducción

La hidrogenación asimétrica de cetonas activadas se ha llevado a cabo con éxito empleando catalizadores soportados de Pt, Pd y Rh modificados con alcaloides tipo cincona [1], siendo ampliamente conocido el protocolo de reacción, los aspectos mecanísticos así como las variables más importantes. En los últimos años han aparecido algunos trabajos en los que se ha estudiado este tipo de sistemas empleando materiales basados en Ir. Concretamente Ir (20% peso)/SiO<sub>2</sub> preparado por impregnación y modificado con cinconidina ofrece actividades comparables al sistema de referencia cinconidina-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque el exceso enantiomérico resultó comparativamente moderado 30% [2]. En el presente trabajo se ha estudiado el efecto del soporte y del método de preparación en la actividad catalítica de Ir/SiO<sub>2</sub> e Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un contenido nominal de metal del 5% en peso modificados con cinconidina (CD) y preparados mediante el método de impregnación incipiente (wi) y el método spray pirólisis (sp) en la reacción de hidrogenación del etil piruvato (EP).

### Experimental

Los materiales Ir/SiO<sub>2</sub>-wi e Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wi se obtuvieron por impregnación incipiente del soporte con una disolución acuosa de H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O y posterior calcinación en aire a 573K durante 2 h. Para la síntesis de Ir/SiO<sub>2</sub>-sp e Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-sp se disolvieron las cantidades necesarias de acetilacetato de Ir y del precursor del soporte, TEOS y acetilacetato de aluminio respectivamente, en una mezcla de ácido acético-metanol 1:1 (%vol/%vol) y fueron inyectadas en el equipo según el método descrito en bibliografía [3]. Todos los catalizadores se pretrataron en hidrógeno por calentamiento a 773K durante 1 h y ½ h de enfriamiento en H<sub>2</sub> previa purga (N<sub>2</sub>, ½ h). Las reacciones se llevaron a cabo en un autoclave con agitación magnética 1000 r.p.m, introduciendo 42 mg de catalizador, 235 mg de EP y 5,4 mg de CD (CD/sustrato= 0,01 molar) en 5 ml de etanol empleando una presión de hidrógeno de 20 atm y T = 300 K. Los catalizadores se caracterizaron por microcalorimetría de adsorción de CO a 330K previa reducción a 773 K durante 2 h y 12 h desgasificación a 773 K, y por TEM.

### Resultados

En la Tabla 1 se recoge el tamaño medio de partícula calculado a partir de los ensayos calorimétricos, así como el rango de tamaños observado por microscopía. Los resultados, coincidentes por ambas técnicas, indican que el método de impregnación ofrece partículas de menor tamaño. Adicionalmente, las imágenes de STEM de los materiales Ir/SiO<sub>2</sub>-wi e Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wi muestran una superficie con un tamaño de partícula muy uniforme. El material Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-sp presenta una distribución de tamaños de partícula más heterogénea, con un tamaño

de partícula medio superior a las muestras preparadas por impregnación. Por otro lado, el catalizador Ir/SiO<sub>2</sub>-sp es un material con una pobre incorporación de metal, y además presenta zonas con partículas del orden de 2 nm y con algunas partículas de hasta 25 nm.

Los perfiles calorimétricos de adsorción de CO (Figura 1) muestran que, para valores bajos de cubrimiento, el calor de adsorción es alto para todas las muestras (146-161 kJ/mol). Los perfiles de los materiales Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wi e Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-sp, que siguen la misma tendencia, presentan un calor inicial superior al de Ir/SiO<sub>2</sub>-wi, seguido de un descenso hasta llegar a un *plateau* a 137 kJ/mol, mientras que para Ir/SiO<sub>2</sub>-wi el calor de adsorción es constante (146 kJ/mol) hasta grados de recubrimiento altos. Las diferencias en los calores de adsorción en el *plateau* demuestran la existencia de centros de adsorción de distinta fortaleza dependiendo del soporte. El bajo contenido en metal de la muestra Ir/SiO<sub>2</sub>-sp no permitió realizar la calorimetría de adsorción de CO en las condiciones experimentales empleadas.

Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de hidrogenación, obteniéndose conversiones del 100% transcurridas 2 horas de reacción. El material Ir/SiO<sub>2</sub>-wi es el que ofrece mayor enantioselectividad, comparable a los datos previamente reportados en literatura [2]. Los inferiores resultados de selectividad obtenidos con Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wi e Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-sp parecen indicar, como también ocurría por calorimetría, que el soporte es determinante, en este caso influyendo

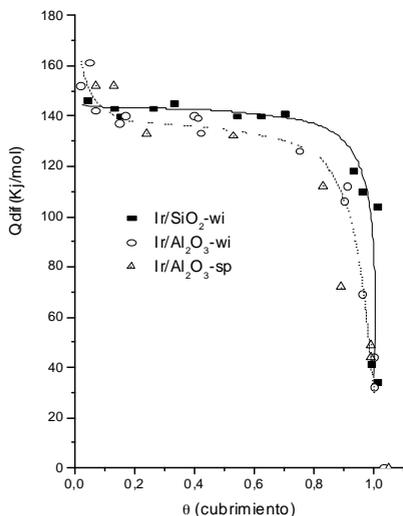


Figura 1. Perfil calorimétrico de los catalizadores

posiblemente en el modo de adsorción del modificador. Los bajos valores de enantioselectividad obtenidos con Ir/SiO<sub>2</sub>-sp, confirman los resultados obtenidos por STEM, que mostraban una menor presencia de átomos de Ir en la superficie del soporte, probablemente debido al método de preparación y al empleo de TEOS como precursor del soporte.

Tabla 1. Resultados de reacción y caracterización de los catalizadores

Catalizador	ee (%)	d <sub>CO</sub> (nm)	d <sub>STEM</sub> (nm)
Ir/SiO <sub>2</sub> -wi	27	3	2-4
Ir/SiO <sub>2</sub> -sp	4	-	2-4 (25)
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wi	15	3	2-4
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -sp	14	6	2-15

Condiciones de reacción: P= 20atm, T= 300K, t: 2h

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por MICINN (Proyectos CTQ2005-09105-C04-03/PPQ).

## Referencias

- [1] T. Mallat, E. Orglmeister, A. Baiker, Chem. Rev., 107, 4863 (2007).
- [2] K. E. Simons, A. Ibbotson, P. Johnston, H. Plum, P. B. Wells, J. Catal. 150 (1994) 321.
- [3] M. Ramin, N. van Vegten, J-D. Grunwaldt, A. Baiker, J. Molecular Catalysis A: Chemical 258, 165 (2006)

**SECAT '09**

Ciudad Real, 29 Junio - 1 Julio

# **COMUNICACIONES EN POSTERS**

ACTAS DE LA REUNIÓN SECAT '09  
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS



## **OXIDACIÓN HÚMEDA Y CATALÍTICA DE BASIC YELLOW 11: EL ROL DEL CATALIZADOR**

*A. Vallet, G. Ovejero<sup>†</sup>, A. Rodríguez, J. García, Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Dpto. Ingeniería Química, Facultad de C. C Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid, España, govejero@quim.ucm.es*

### **Introducción**

Al igual que otros muchos sectores industriales, las industrias de impresión y artes gráficas producen un volumen considerable de aguas residuales que requieren depuración, ya que contienen sustancias complejas de diferente naturaleza que varían según el proceso de impresión pero que configuran tres grandes grupos: sustancias colorantes, que pueden ser tintas o pigmentos, los llamados vehículos que permiten transportar y dispersar el color y por último, los aditivos que cumplen funciones más específicas y que se encuentran en menor proporción [1]. En este tipo de industrias los objetivos que se persiguen para hacer los procesos sostenibles desde un punto de vista medioambiental son la reducción en el contenido de compuestos orgánicos volátiles, en la toxicidad de los productos y en la cantidad de residuos generados [2]. El desarrollo y aplicación de tintas de base acuosa se dirigen hacia la reducción de compuestos orgánicos volátiles, aunque las aguas residuales procedentes de la limpieza y lavado de maquinaria presentan alto contenido orgánico y color [3]. Los procesos de oxidación avanzada constituyen uno de los recursos tecnológicos con mayor proyección de futuro en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos de vertidos industriales y urbanos. Dentro de estos destacan, la oxidación húmeda (WAO), oxidación supercrítica (SCWO), oxidación húmeda catalítica (CWAO), Fenton y foto-fenton, foto-catálisis, foto-oxidación, ozonización combinada, etc [1]. En este sentido, el objetivo del trabajo es clarificar la degradación de contaminantes orgánicos, ejemplificado en el Basic Yellow 11 (BY11) como compuesto modelo, mediante un proceso de oxidación húmeda y empleando un catalizador de platino soportado en nanotubos de carbono multipared (MWNT).

### **Experimental**

Los nanotubos de carbono, empleados como soporte en la preparación del catalizador de platino, fueron producidos mediante CVD en nuestro grupo de investigación, utilizando acetileno/nitrógeno y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador. El material obtenido tras purificar con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, presentó una pureza del 97%. Su superficie fue alterada químicamente introduciendo grupos carboxílicos mediante HNO<sub>3</sub>, 5 M. El soporte fue lavado y secado a 110 °C durante una noche. El compuesto modelo, BY11, el precursor de platino PtCl<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y demás reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, USA. El catalizador fue preparado a humedad incipiente con un contenido en platino del 3% en peso, siendo caracterizado por diversas técnicas.

Los experimentos se realizaron en un microrreactor de alta presión (C-276 autoclave Engineers) con un volumen de 100 ml. El reactor se cargó con el BY11 disuelto en agua mili-Q y 0,8 gramos de catalizador en atmósfera inerte. Una vez alcanzada la temperatura, se introdujo aire hasta la presión deseada y se analizaron las muestras obtenidas durante 3 horas de reacción mediante un analizador de TOC (Shimadzu TOC-VSH), espectrofotómetro UV-Visible (Perkin Elmer Lambda 35) y toxicidad (Microtox Model 500).

### **Resultados y Discusión**

A partir del pico correspondiente al plano (111) se obtuvo un tamaño medio de partícula de 5.6 nm. Por otro lado, la isoterma de adsorción mostró una ligera adsorción de nitrógeno a bajas presiones, sugiriendo la presencia de microporos. Los MWNT sintetizados exhibieron una alta superficie específica debida a su gran área superficial externa, que facilita el contacto entre los reactantes gaseosos o líquidos y la fase activa de platino, prerequisite para su utilización como soporte catalítico, especialmente en fase líquida, donde la

difusión en el interior de los poros puede afectar notablemente a la velocidad del proceso.

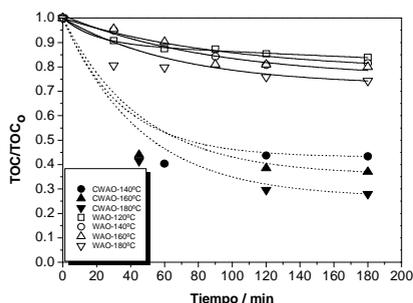


Figura 1.- Influencia de la temperatura en la eliminación del TOC con el tiempo de reacción a 8.7 bar. Símbolos huecos: WAO; sólidos: CWAO.

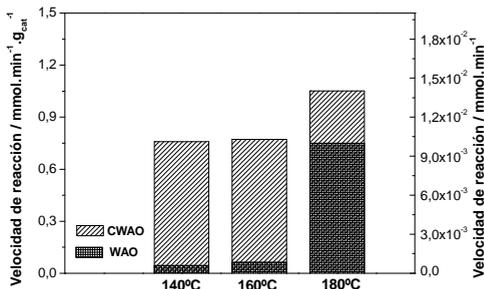
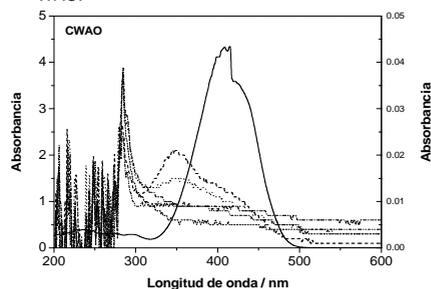
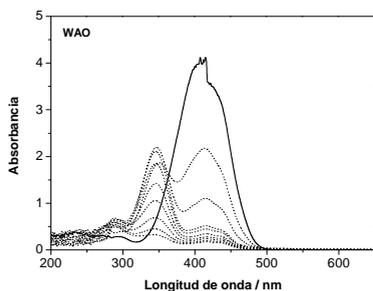


Figura 2.- Comparación de las velocidades de reacción en la eliminación del color de BY11 con el tiempo de reacción a 140 °C y 8.7 bar en CWAO y WAO.



Figuras 3 y 4.- Comparación en la eliminación del color de BY11 a 140 °C y 8.7 bar en WAO y CWAO con el tiempo de reacción.

Se estudió la influencia de la temperatura en el rango 120-180 °C y el efecto de la presencia del catalizador. En la figura 1 se observa que tanto el proceso WAO como el CWAO se ven favorecidos por la temperatura, produciéndose una mayor eliminación del carbono orgánico total (TOC) al aumentar este parámetro. Se observa también que la velocidad de reacción del proceso aumenta de forma notable al llevarse a cabo el proceso en presencia del catalizador (figura 2). En las figuras 3 y 4 puede observarse que la eliminación del BY11 es muy superior cuando se emplea catalizador en el medio de reacción frente al proceso WAO. El catalizador sintetizado mostró una alta estabilidad, no observándose pérdida del metal activo en el medio de reacción.

## Conclusiones

El empleo del catalizador de Pt/MWNT para la oxidación húmeda del BY11 mejora tanto la velocidad de reacción, como la eliminación del TOC y del color de la solución preparada con respecto al proceso no catalítico, estando además los dos primeros parámetros favorecidos por el aumento de la temperatura de reacción.

## Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por la Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid a través de la red REMTAVARES S-505/AMB/0395, por el Ministerio de Educación y Ciencia a través de la red CONSOLIDER CSD2006-44, CTQ2008-02728 y por la Universidad Complutense mediante el proyecto PR34/07-15913.

## Referencias

- [1] Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications. Metcalf and Eddy. McGraw Hill, (2007).
- [2] R. H. Leach y R. J. Pierce. The Printing Ink Manual, Blueprint, London (1993)
- [3] G. Chen, L. Lei, X. Hu, P. Lock Y. *Separation and Purification Technology*, 31, 71 (2003).

## ACTIVIDAD CATALÍTICA DE METALOSILICATOS SBA-15 EN LA ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS.

*E. Losada, M.J. Gracia, M.D. Gracia, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero*

*<sup>a</sup>Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ctra Nnal IV Km 396, Edificio Marie Curie, Córdoba. e-mail: [go1rorea@uco.es](mailto:go1rorea@uco.es)*

### Introducción

Los silicatos mesoporosos MCM-41 y SBA-15, han recibido un interés científico creciente debido a su distribución estrecha del tamaño de poro y a sus elevadas áreas superficiales y volúmenes de poro, que los hace candidatos prometedores para su utilización en el campo de la catálisis heterogénea [1-2]. La reacción de acilación Friedel-Crafts es una de las reacciones más importantes en química orgánica para la síntesis de cetonas aromáticas [3,4], que son intermedios importantes para la producción de productos en el campo de la química y química fina.

La mayoría de las veces utilizamos energía proveniente de combustibles sólidos, que son recursos no renovables y cuyos desperdicios contribuyen al calentamiento global y a la polución del aire. Una alternativa al uso de los métodos convencionales de calentamiento, tan comunes en química orgánica, es el uso de la radiación de microondas como fuente de energía.

### Experimental

La investigación llevada a cabo en esta comunicación tiene como objetivo la síntesis directa de materiales Ga- y AlGa-SBA-15 ( $Si/M=20$ ,  $M= Al$  o  $M= Al + Ga$ ) mediante un procedimiento sol-gel hidrotérmico utilizando el copolímero tribloque pluronic (Pluronic 123) como agente director de la estructura. La síntesis de estos materiales se ha realizado utilizando el tetraetilortosilicato (TEOS), el acetilacetato de galio (A), el nitrato de galio (N) y el isopropóxido de aluminio como fuente de silicio, galio y aluminio, respectivamente. En primer lugar, se prepara una disolución conteniendo 8 g de Pluronic P123, en 300ml de ácido clorhídrico a  $pH= 1,5$  (disolución A). La disolución A se agita a la cantidad correspondiente durante 2h, aproximadamente. Paralelamente, 18 ml de TEOS y la cantidad correspondiente de acetilación de galio o nitrato de galio y/o isopropóxido de aluminio se añade a 20-50 ml (en el volumen mínimo para su disolución) de la disolución de ácido clorhídrico (disolución B), y agitamos durante 10 min. La disolución B se añade lentamente sobre la disolución A, y se agita durante 24h a temperatura ambiente. A continuación, se mantiene en estufa ( $100^{\circ}C$ ) durante 24h. El gel así obtenido se filtra, se seca y, posteriormente, se calcina en atmósfera de  $N_2$  a  $600^{\circ}C$  durante 4h y, a continuación, en atmósfera de aire durante otras 4 h. Los aluminosilicatos se han preparado con una relación molar  $Al/Ga = 1$ , y  $Si/Al+Ga = 20$  [5].

Las reacciones de acilación de Friedel-Crafts se han llevado a cabo en fase líquida asistida por la técnica de microondas. Se ha utilizado un microondas modelo CEM-Discover, controlado y monitorizado por un ordenador.

### Resultados y discusión

Se han diseñado una serie de experimentos en los que se pone de manifiesto la influencia del tiempo de reacción, masa de catalizador y potencia de irradiación aplicada. En la reacción de acilación del

anisol con el cloruro de benzoilo podemos observar que con el incremento en la masa de catalizador, se reducen los tiempos de reacción y la potencia de irradiación microondas necesarios para alcanzar conversiones cuantitativas (Tabla 1).

**Tabla 1.** Influencia del tiempo de reacción y de la masa de catalizador sobre la conversión total ( $X_t$ ) y selectividad en la acilación del anisol con cloruro de benzoilo sobre los metalosilicatos SBA-15.

Catalizador	Tiempo de reacción (min)	Masa de catalizador (g)	Potencia aplicada (W)	$X_t$ (% molar)	$S_p$
AlGa-A	5	0,010	300	81,8	98,0
	5	0,050	300	>99	98,2
	15	0,010	300	80,9	98,2

$T_{max} = 160^\circ\text{C}$ , 1,5 mL anisol y 0,25 mL cloruro de benzoilo.

En la Tabla 2 se observa, claramente, que el incremento de la potencia, para la misma cantidad de catalizador, lleva consigo un incremento de la conversión del cloruro de benzoilo, mientras que, la selectividad a la *p*-metoxibenzofenona ( $S_p$ ) es de aproximadamente del 98,5 %, en todos los casos. Por lo tanto podemos concluir que 200 W y 0,05 g son las condiciones óptimas en la reacción objeto de estudio.

**Tabla 2.** Influencia de la potencia de irradiación microondas sobre la conversión total y selectividad en la acilación del anisol con cloruro de benzoilo sobre los metalosilicatos SBA-15.

Tiempo de reacción: 5 min							
300W		200W		150W		100W	
$X_t$ (% mol)	$S_p$ (% mol)	$X_t$ (% mol)	$S_p$	$X_t$ (% mol)	$S_p$	$X_t$ (% mol)	$S_p$
>99	98,2	>99	98,5	98,8	98,4	89,6	98,0

$T_{max} = 160^\circ\text{C}$ , relación: 2 mL anisol y 0,25 mL cloruro de benzoilo, masa del catalizador = 0,05g

No obstante, los resultados más destacados se obtienen en las reacciones de acilación del anisol con cloruro de benzoilo y del veratrol con anhídrido acético. En ambos casos, se alcanzan conversiones cuantitativas (próximas al 100%) en tiempos de reacción en el intervalo de 5-30 min. Conversiones que en calefacción convencional requieren un tiempo de 24 h. Por lo tanto el estudio del análisis comparativo de los métodos de calefacción convencional y por irradiación microondas, nos ha permitido estimar cualitativamente que tanto el tiempo de reacción como el consumo energético son dos ventajas evidentes en la utilización de las microondas como método de calefacción.

#### Agradecimientos

Esta investigación ha sido subvencionada por la Dirección General de Investigación (Proyecto CTQ2008-01330 CTQ2007-65754/PPQ) Ministerio de Ciencia y Innovación, Fondos FEDER y Junta de Andalucía (P07-FQM-02695).

#### Referencias

- [1] O J.H. Clark, S.R. Cullen, S.J. Barlow, T.W. Bastock, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1117 (1994).
- [2] J. Cao, N. He, C. Li, J. Dong, Q. Xu, Mesopor. Mol. Sieves. 117, 461 (1998).
- [3] A. Corma, D. Kumar, Stud. Surf. Sci. Catal. 117, 201 (1998).
- [4] A. Vinu, B.M. Devassy, S.B. Halligudi, W. Bohlmann, M. Hartmann, Appl. Catal. A. 281, 207 (2005).
- [5] M.J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, Appl. Catal. A, 349, 148 (2008).

## EVIDENCIAS DE LA FORMACIÓN DE ESPECIES SUPERÁCIDAS EN CATALIZADORES Zr-SBA-15

*M.D. Gracia, E. Losada, M.J. Gracia, J.M. Campelo, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero*

*<sup>a</sup>Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ctra Nnal IVa Km 396, Edificio Marie Curie, Córdoba. e-mail: [g82grsem@uco.es](mailto:g82grsem@uco.es)*

### Introducción

Los superácidos han sido definidos como sistemas ácidos con una acidez mayor que el ácido sulfúrico. Algunos ejemplos de estos superácidos incluyen las soluciones de  $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$ ,  $\text{HF-SbF}_5$  y  $\text{HF-TaF}_5$ , y sólidos  $\text{AlCl}_3$  tratado con óxidos o resinas sulfónicas macroporosas, cloruro de sulfuro tratado con sílice y ácido sulfúrico tratado con hidróxidos/óxidos. Entre los superácidos sólidos, el óxido de circonio sulfatado se emplea en química fina en diversas aplicaciones incluyendo las reacciones de Friedel-Crafts [1-3].

Las reacciones de Friedel-Crafts pueden ser catalizadas por un metal incorporado en materiales nanoporosos (p.ej. Al, Ga) obteniéndose una elevada actividad de los centros ácidos generados, como consecuencia de la sustitución del silicio dentro de la estructura. La sustitución de Si por Zr en materiales del tipo SBA, genera centros ácidos de Lewis [4]. Por primera vez, se han obtenido pruebas de la formación de especies superácidas sobre la superficie de los materiales Zr-SBA-15 en la reacción de alquilación de Friedel-Crafts. Los resultados indican la generación de especies superácidas  $\text{Cl}_x\text{Zr-O-Si}$  que demuestran la elevada actividad obtenida en el proceso de alquilación.

### Experimental

Los materiales Zr-SBA-15 se han sintetizado siguiendo el procedimiento descrito por nuestro grupo [5], usando  $\text{ZrONO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como fuente de circonio. La nomenclatura que se ha utilizado es Zr-X donde X es la relación Si/Zr en la síntesis del gel (Si/Zr= 20, 10 y 5). La caracterización de estos materiales se ha llevado a cabo mediante DRX, XPS, adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , análisis TG-ATD y adsorción química de piridina (Py) y 2,6-dimetilpiridina (DMPy).

Se ha estudiado la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de alquilación del tolueno con cloruro de bencilo, mediante sistema de calefacción convencional utilizando un sistema de síntesis paralela múltiple, modelo Carrusel Reaction Station TM (Radleys Discovery Technologies).

### Resultados y discusión

En su primer uso, los materiales Zr-SBA-15 muestran valores elevados de conversión sólo para tiempos de reacción relativamente largos (Tabla 1). En esta Tabla se incluye los datos de selectividad a fenil-2-metilfenilmetano ( $\text{S}_{\text{F}_2}$ ), la diferencia hasta el 100% corresponde a la selectividad de fenil-4-metilfenilmetano. Sin embargo, los resultados más relevantes se han obtenido al realizar sucesivas regeneraciones y reutilizaciones de los catalizadores, ya que se han observado valores de conversión mayores para tiempos de reacción más cortos. Así, en sucesivas regeneraciones con el catalizador Zr-10 se han conseguido conversiones cuantitativas, para tiempos de reacción de 30 minutos (Tabla 2).

**Tabla 1.** Propiedades ácidas (300°C, [6]), selectividad ( $S_{F_2}$ ) y actividad catalítica ( $X_T$ , conversión molar) en la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo sobre Zr-SBA15 (110°C, 6 horas).

Catalizador	Py ( $\mu\text{mol/g}$ )	DMPy ( $\mu\text{mol/g}$ )	$S_{F_2}$	$X_T$ (%molar)
Zr-20	128	65	65	52,2
Zr-10	146	76	68	55,1
Zr-5	66	62	61	41,0
ZrO <sub>2</sub>	20	-	52	<15

**Tabla 2.** Tiempo de reacción, selectividad ( $S_{F_2}$ ) y actividad catalítica ( $X_T$ , conversión molar) en la reutilización/regeneración del material Zr-10 en el proceso de alquilación del tolueno con cloruro de bencilo a 110 °C.

Nº de uso	Tiempo (h)	$S_{F_2}$	$X_T$ (% molar)
1	24	71	92,3
2	24	60	14,5
Regenerado a 600 °C, 1 h en aire			
1	0,5	71	86,2
	1	46	97,7
2	24	78	96,8
Regenerado a 600 °C, 1 h en aire			
1	0,5	65	99,4

El aumento de la actividad se debe a la formación de especies superácidas que se crean durante la regeneración del catalizador. Se lleva a cabo la impregnación de los catalizadores con (NH<sub>3</sub>OH)Cl (Tabla 3) y se observa un aumento de la actividad catalítica que esta relacionada con la generación de la especie ZrCl<sub>x</sub> sobre la superficie del catalizador, sin embargo, no se puede excluir la participación de O y/o Si. Se produce también un aumento de la acidez de Lewis para los catalizadores impregnados que esta relacionada con el aumento de la actividad de los materiales regenerados.

**Tabla 3.** Tiempo de reacción, selectividad ( $S_{F_2}$ ) y actividad catalítica ( $X_T$ , conversión molar) en la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo sobre Zr-SBA-15 impregnados con (NH<sub>3</sub>OH)Cl a 110°C.

Catalizador	Py ( $\mu\text{mol/g}$ )	DMPy ( $\mu\text{mol/g}$ )	Tiempo (h)	$S_{F_2}$	$X_T$ (% molar)
Zr-20-imp-Cl	86	19	0,5	74	38,5
			3	74	91,8
			6	75	96,4
Zr-10-imp-Cl	131	44	0,5	79	98,6
			1	74	99,7

#### Agradecimientos

La investigación ha sido subvencionada por la Dirección General de Investigación (Proyecto CTQ2007-65754/PPQ y CTQ2008-01330) Ministerio de Ciencia e Innovación, Fondos FEDER y Junta de Andalucía (P07-FQM-02695).

#### Referencias

- [1] J.H. Clark, G.L. Monks, D.J. Nightingale, P.M. Price, J.F. White, *Chem. Ind.* 82, 135 (2001).
- [2] G.D. Yadav, G.S. Pathre, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 3119 (2007).
- [3] A. Vinu, D.P. Sawant, K. Ariga, K.Z. Hossain, S.B. Halligudi, M. Hartmann, M. Nomura, *Chem. Mater.* 17, 5339 (2005).
- [4] N. Jiang, J.B. Koo, S.C. Han, S.E. Park, *Res. Chem. Intermed.* 34, 507 (2008).
- [5] M.J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Appl. Catal. A.* 349, 148 (2008).
- [6] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.J. Calvino, M.P. Rodriguez-Luque, *J. Catal.* 230, 327 (2005).

## ALQUILACION DEL ANISOL CON CLORURO DE BENCILO Y ALCOHOL BENCILICO SOBRE MATERIALES Ga-, AlGa- Y Al-SBA-15

*M.J. Gracia, M.D. Gracia, E. Losada, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero*

*<sup>a</sup>Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ctra Nnal IV Km 396, Edificio Marie Curie, Córdoba. e-mail: [qo1rorea@uco.es](mailto:qo1rorea@uco.es)*

### Introducción

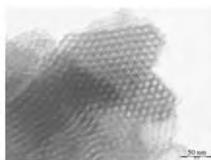
El silicato SBA 15 presenta una distribución de poros uniforme con estructura hexagonal, pero posee un mayor tamaño de poro (50-300 Å) y un mayor grosor de pared (20-50 Å), en relación a los materiales M41S, lo que mejora su capacidad de transformación de moléculas orgánicas de elevado peso molecular y su estabilidad hidrotérmica, respectivamente.

Las reacciones de alquilación Friedel-Crafts son muy importantes en Química Orgánica, ya que sus productos de reacción son fundamentales en la preparación de compuestos utilizados en la producción de productos químicos, intermedios farmacéuticos y química fina [1-3]. Los catalizadores heterogéneos evitan los problemas de corrosión, toxicidad, manejo y dificultades en la separación del catalizador homogéneo,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BP}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o HF utilizado. En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de la síntesis de los materiales Ga-, AlGa- y Al-SBA-15 y de su actividad catalítica en la alquilación del anisol con cloruro de bencilo y alcohol bencilico mediante calefacción convencional e irradiación con microondas.

### Experimental

La síntesis y nomenclatura de los materiales Ga, Al y AlGa SBA-15 aparece recogida en la bibliografía [4]. Los materiales fueron caracterizados por DRX, TEM, DRIFT, y adsorción de  $\text{N}_2$ . La acidez superficial ha sido determinada mediante adsorción de piridina y 2, 6 dimetilpiridina (Py y DMPy) en fase gaseosa a 300°C usando la técnica de pulsos [5]. Los experimentos con calefacción convencional se han realizado en un reactor múltipunto (Carrusel Reaction Station TM, Radleys Discovery Technologies). Las condiciones de reacción son 10 mL de anisol, 1 mL de cloruro de bencilo o de alcohol bencilico y 0,1 g de catalizador. Los ensayos realizados en fase líquida asistida por microondas han sido llevados a cabo en un microondas modelo CEM-Discover, controlado y monitorizado por un ordenador. Se han tomado alícuotas a distintos tiempos de reacción y analizado por cromatograma de gases (HP 5890 serie II), empleando una columna capilar HP-101 (25 m x 0,2 mm x 0,2  $\mu\text{m}$ ).

### Resultados y discusión



**Figura 1.** Microfotografías TEM del Ga-20-A

En las microfotografías TEM (Figura 1) pueden observarse, claramente, tamaños en la entrada de los poros en el intervalo de 50-60 Å, extremo que es coherente con los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ . Además, se observa que la estructura de los poros hexagonales se conserva después de la incorporación del Ga y/o Al.

Los resultados muestran que la actividad del catalizador Ga-SBA-15 para la reacción de anisol con cloruro de bencilo se incrementa con el contenido en Ga y con la acidez de Lewis asociada a éste [4]. Sin embargo, la actividad catalítica de los materiales Al-SBA-15 es más baja que los materiales que contienen Ga, a pesar de poseer una acidez total y de Brönsted superior (Tabla 1).

**Tabla 1.** Tiempo de reacción, selectividad ( $S_p$ , *p*-metoxibenzofenona) y conversión total ( $X_t$ ) en la alquilación de anisol con cloruro de bencilo a 110°C (calefacción convencional) y la acidez total (Py) y de Brönsted (DMPy) de los metalosilicatos SBA-15.

Catalizador	Tiempo (h)	$X_t$ (% molar)	$S_p$	Py ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	DMPy ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
Ga-20-A	8	>99	52,6	127	28
AlGa-A	8	>99	52,6	116	41
Al-20	24	31,4	54,8	171	98

Por otra parte, la reacción de anisol con alcohol bencílico puede relacionarse con centros ácidos de Brönsted (Tablas 1 y 2). Por tanto, el material Al-20 exhibe la mayor conversión, por encima del 98% a las 24 horas. En todos los catalizadores la selectividad para los productos *o*-*p*-metoxibenzofenona es del ~50%, respectivamente, con una selectividad del 100% a la monoalquilación.

**Tabla 2.** Tiempo de reacción, selectividad ( $S_p$ , *p*-metoxibenzofenona) y conversión total ( $X_t$ ) en la alquilación de anisol con alcohol de bencilo sobre los metalosilicatos SBA-15 a 110°C (calefacción convencional).

Catalizador	Tiempo (h)	$X_t$ (% molar)	$S_p$
Ga-20-A	24	90,0	47,4
AlGa-A	24	96,9	47,1
Al-20	24	98,9	47,3

En la reacción de alquilación del anisol con alcohol bencílico asistida por microondas se pone de manifiesto un incremento en la conversión para tiempos de reacción cortos (10 min) (Tabla 3). Así, se puede destacar para el Al-20 una conversión por encima del 99% a de 10 min de reacción.

**Tabla 3.** Selectividad ( $S_p$ , *p*-metoxibenzofenona) y conversión total ( $X_t$ ) en la alquilación de anisol con alcohol de bencilo sobre los metalosilicatos SBA-15 asistida por microondas.

Catalizador	10 min	
	$X_t$ (% molar)	$S_p$
Ga-20-A	61,4	45,8
AlGa-A	95,1	46,2
Al-20	>99	46,4

Potencia MW = 300W ( $T_{\text{máx}}=165^\circ\text{C}$ ), 1 ml anisol, 0,15 ml alcohol bencílico, masa del catalizador: 15 mg

#### Agradecimientos

Esta investigación ha sido subvencionada por la Dirección General de Investigación (Proyecto CTQ2008-01330 CTQ2007-65754/PPQ) Ministerio de Ciencia y Innovación, Fondos FEDER y Junta de Andalucía (P07-FQM-02695).

#### Referencias

- [1]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279, 548 (1998).
- [2]. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024 (1998).
- [3]. T.W. Bastock, J.H. Clark, *Speciality Chemicals*, Elsevier, London, 1991.
- [4]. M.J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Appl. Catal. A* 349, 148 (2008).
- [5]. J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, *J. Mater. Sci.* 25, 2513 (1990).

## OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE LA LIPASA PANCREÁTICA DE CERDO 1,3-REGIOSELECTIVA

*Felipa M Bautista<sup>a</sup>, Verónica Caballero<sup>a</sup>, Juan Manuel Campelo<sup>a</sup>, Diego Luna<sup>a</sup>, Rafael Luque<sup>a</sup>, José M<sup>a</sup> Marinas<sup>a</sup>, Antonio A. Romero<sup>a</sup>, Cristóbal Verdugo<sup>a</sup>, Enrique D. Sancho<sup>b</sup>, Salvador Rodríguez<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>*Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014-Córdoba, e-mail: qo1humad@uco.es*

<sup>b</sup>*Departamento de Microbiología, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014-Córdoba*

### Introducción

Fijándonos como objetivo avanzar en la resolución de los inconvenientes que actualmente plantea la obtención de Biodiesel al emplear disoluciones alcalinas como catalizador en fase homogénea, así como la eliminación de la glicerina generada en el proceso, en éste trabajo se lleva a cabo un estudio sobre las posibilidades de aplicación de un procedimiento enzimático utilizando la *Lipasa pancreática de cerdo (PPL) 1,3-regioselectiva*, como un biocatalizador realmente asequible desde un punto de vista económico, para la obtención de un nuevo biocombustible, que al igual que el biodiesel estándar (EN 14214) sea capaz de reemplazar al gasóleo en los motores diesel, y que integre la glicerina en forma de monoglicérido, confiriéndole al biocombustible elevadas propiedades lubricantes. Por tanto, la determinación de la viscosidad es un aspecto clave ya que es la única propiedad químico-física que previsiblemente se verá afectada en las mezclas de reacción obtenidas, [1,2].

### Experimental

Las reacciones de transesterificación de aceites para la obtención de Biodiesel se efectuaron en un reactor de tanque agitado a presión atmosférica y temperaturas entre 20-60°C, en medio básico (pH=10-13) y durante tiempos de reacción comprendidos entre 30 minutos y 24 horas. Como sustrato se emplean 9,4 g de aceite de girasol (12 mL) (composición: 6,1 % Palmítico, 4,2 % Esteárico, 23,9 % Oléico, 66,1 % Linoléico y 0,6 % Araquidónico), cantidades de PPL libre entre 5-60 mg, con cantidades volumétricas variables de aceite/alcohol comprendidas en el intervalo (2/1-8/1). La cuantificación de FAEE, MG, DG y TG contenidos en la mezcla de reacción, se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases HP 5890 Series II Gas Chromatograph conectado a una columna capilar HT5, 0,1 UM (25 m x 0,32 mm, SGE) Aldrich Chemie, siguiendo el método oficial de análisis de ésteres, mono, di, triglicéridos y glicerina UNE EN 14103 (ésteres) y UNE EN14105 (glicéridos). La determinación de la viscosidad se llevó a cabo en un viscosímetro capilar Proton tipo Cannon-Fenske Routine Viscometer 33200, size 100.

### Resultados y discusión

A fin de profundizar en este importante aspecto de la actividad enzimática, para poder establecer su aplicabilidad a escala comercial, en este trabajo se ha procedido a evaluar la actividad de la PPL a lo largo del tiempo de reacción. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1 donde vemos que a lo largo del proceso el rendimiento permanece prácticamente

constante, aumentando lentamente la conversión hasta alcanzar el 100% a los 50 minutos. La actividad enzimática se mantiene logrando que a los 50 minutos desaparezcan los TG del medio de reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos, las reacciones enzimáticas deben realizarse a tiempos de reacción muy cortos, y temperaturas suaves, consiguiendo así conversiones elevadas. Además, un incremento en la cantidad de PPL utilizada, causa un descenso en la conversión por la formación de aglomeraciones de partículas de enzima, lo cual dificulta el acceso a los centros activos de la misma. En la Figura 1 se puede observar la existencia de una relación directa entre la viscosidad obtenida y las proporciones Aceite/Etanol usadas para la reacción, de manera que operando con una relación volumétrica aceite/etanol 2/1, se obtiene un valor de viscosidad (6,2 cSt) prácticamente adecuado para poder emplear las mezclas de reacción obtenidas en los motores diesel convencionales, ya que estos requieren valores de viscosidad en el intervalo 3-6 cSt. Se aconseja una relación volumétrica aceite/alcohol 2/1, operando a 40°C, dado que son las que producen los mejores resultados en cuanto a composición y valores de viscosidad, ya que se obtienen conversiones del orden del 95-100 % en tiempos de reacción del orden de 30-60 minutos, y valores de viscosidad adecuados, con contenidos bajos de MG + DG (del orden del 20 % como máximo).

**Tabla 1.** Composición, conversión y TOF, del biodiesel obtenido en la transesterificación de 0,01 mol (12 mL) de aceite de girasol, 0,01g PPL y 6 mL de etanol, a pH=12 y 50°C.

Conv. %	Rend %	MG+DG %	TG %	Tiempo (h)	TOF (mmol/h gPPL)
82,7	66,4	16,3	17,3	0,08	7968
85,6	69,9	15,6	14,4	0,16	4194
88,1	73,6	14,4	11,9	0,25	2944
84,5	70,4	14,1	15,5	0,33	2112
86,8	72,3	14,5	13,2	0,42	1735
85,9	71,9	13,9	14,1	0,50	1438
90,4	73,2	17,2	9,6	0,67	1098
100	80,7	23,4	0	0,83	968
100	73,9	27,2	0	1	739

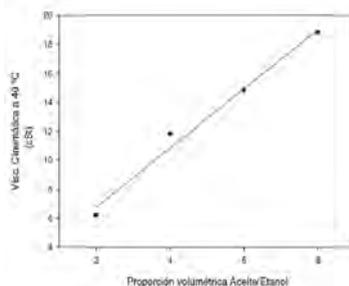


Figura 1. Viscosidad cinemática a 40 °C de las mezclas de reacción de las transesterificaciones llevadas a cabo con aceite de girasol a 50 °C empleando 0,01 g de PPL en forma libre a pH = 12 con varias relaciones Aceite/Etanol.

## Conclusiones

La PPL puede ser usada como biocatalizador en la obtención de Biodiesel con una composición y propiedades óptimas para su uso en motores diesel, ya que se evita la formación de glicerina como subproducto y con viscosidad del orden de 6 cSt.

## Agradecimientos

Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (FQM 0162), Ministerio de Educación y Ciencia Project CTQ 2007-65754-PPQ, Ministerio de Ciencia e Innovación CTQ 2008-01330/BQU, fondos FEDER, Instituto Andaluz de Biotecnología, Junta de Andalucía (BIOANDALUS 08/13/L35).

## Referencias

- [1] Bautista, F.M.; Bravo, C.; Campelo, J. M.; García, A. Luna, D.; Marinas, J. M. Romero, A.A.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72 (1998) 249
- [2] Luna, D.; Bautista, F.M.; Caballero, V.; Campelo, J.M.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. Patent No. PCT/ES 2007/000450, 2007.

## ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE Ru SOPORTADO, OBTENIDOS A PARTIR DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE Ru<sup>II</sup> HETEROGENEIZADOS SOBRE AIPO<sub>4</sub>

*Felipa M Bautista, Verónica Caballero, Juan Manuel Campelo, Diego Luna, Rafael Luque, José María Marinas, Antonio Ángel Romero*

*Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014-Córdoba, e-mail: qo1humad@uco.es*

### Introducción

A partir de complejos de Ru heterogeneizados es posible obtener muy fácilmente diferentes catalizadores de Ru metálico soportado, mediante calcinación seguida de hidrogenación en corriente de hidrogeno gas. Esta metodología puede emplearse como un paso previo para la recuperación de este metal noble, y a la vez puede emplearse para evaluar el comportamiento catalítico de estos nuevos sistemas de Ru metálico soportado, ya que esta pudiera ser una aplicación práctica de estos complejos heterogeneizados una vez recuperados. Es decir, se plantea la posibilidad de re-utilizar los complejos heterogeneizados desactivados como materia prima para la obtención (o fabricación) de catalizadores de Ru metálico soportados en los mismos sistemas inorgánicos empleados para la heterogeneización de los mismos. Los complejos que se planea reutilizar son [Ru<sup>II</sup>(bpea)(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] y [Ru<sup>II</sup>(bpea){(S)(-)(BINAP)}Cl]BF<sub>4</sub> [1-3] donde bpea es bipyridiletilamina, PPh<sub>3</sub> es trifenilfosfina y BINAP es 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftilo. Al mismo tiempo, se obtiene información complementaria respecto a las cantidades de Ru presente en los diferentes complejos heterogeneizados. La recuperación del Ru adquiere una gran importancia ya que son ampliamente usados en química fina, como por ejemplo en la hidrogenación de monosacáridos para obtener alditoles, muy empleados como edulcorantes artificiales.

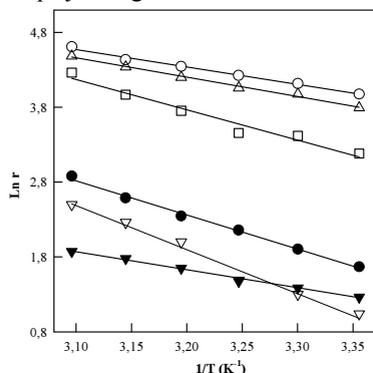
### Resultados y discusión

Para la realización de este estudio contamos con los valores de los contenidos de metal presentes en los diferentes sistemas estudiados, bien porque se han calculado por espectroscopia ICP-AES, Tabla 1, o porque han sido sintetizados a partir de cantidades conocidas del complejo, [Ru<sup>II</sup>(bpea)(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] y [Ru<sup>II</sup>(bpea){(S)(-)(BINAP)}Cl]BF<sub>4</sub>, en fase homogénea.

**Tabla 1.** Contenido total de Ru (%) presente en los diferentes sistemas heterogeneizados.

Complejo de Ru Heterogeneizado	Soporte	%Ru metal
[Ru <sup>II</sup> (bpea)(PPh <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	AlPO <sub>4</sub>	1.51±0.02
[Ru <sup>II</sup> (bpea)(PPh <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ] (usado)	AlPO <sub>4</sub>	0.26±0.01
[Ru <sup>II</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] (sobrenadante)	-	0.26±0.03
[Ru <sup>II</sup> (bpea){(S)(-)(BINAP)}Cl](BF <sub>4</sub> )	AlPO <sub>4</sub>	0.89±0.03
[Ru <sup>II</sup> (bpea){(S)(-)(BINAP)}Cl](BF <sub>4</sub> ) (usado)	AlPO <sub>4</sub>	0.79±0.02
[Ru <sup>II</sup> (bpea){(S)(-)(BINAP)}Cl](BF <sub>4</sub> )(sobr.)	-	0.48±0.02

Esta síntesis se ha efectuado por el método denominado de “humedad incipiente”, partiendo de la disolución metanólica del complejo homogéneo dos sistemas metálicos de Ru soportado al 1% en peso sobre  $\text{AlPO}_4$  para su aplicación como referencia, respecto a los catalizadores metálicos de Ru soportado. Para su evaluación, se han llevado a cabo reacciones de hidrogenación de 1-hexeno (0.008 moles) en 20 ml metanol a 6.8 atm y diferentes temperaturas de reacción con Ru/ $\text{AlPO}_4$  tanto de referencia (1% de Ru) como los obtenidos a partir de los complejos, Figura 1.



**Figura 1.** Representación de la ecuación de Arrhenius para la hidrogenación catalítica del 1-hexeno en condiciones de operación estándar, [sustrato] = 0.008 mol, en 20 mL de metanol, presión de hidrógeno 6.8 atm y diferentes temperaturas de reacción, con velocidades de reacción,  $r$ , ( $\mu\text{mol}/\text{seg } g_{\text{cat}}$ ). Los diferentes catalizadores de Ru/ $\text{AlPO}_4$  se han obtenido a partir del complejo  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpea})(\text{PPt})_2\text{Cl}_2]$  heterogeneizado, (O) antes de ser usado, (●) después de su desactivación y (□) sintetizado de referencia al 1% en peso del complejo presente en la disolución de lavado; y a partir del complejo  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpea})(\text{S})(-\)(\text{BIN AP})\text{Cl}]$  de referencia al 1% en peso ( $\nabla$ ) y una vez desactivado ( $\blacktriangledown$ ).

Todos ellos actúan mediante el mismo mecanismo de reacción y con un mismo estado de transición [4]. La divergencia del catalizador desactivado obtenido a partir del complejo que contiene la difosfina BINAP, indica que, a pesar del energético tratamiento de obtención del metal soportado a partir de los correspondientes complejos, el catalizador obtenido es suficientemente sensible al complejo de partida como para manifestarlo en sus propiedades cinéticas. Los sistemas catalíticos de Ru/ $\text{AlPO}_4$  se comportan como catalizadores diferentes en función de la temperatura, de forma que la determinación de las cantidades de Ru soportado, a partir de las velocidades relativas de reacción, implican un rango en función de la temperatura a la que se efectúa la estimación.

## Conclusiones

La mayor parte del Ru presente como complejo desactivado (tras su utilización sucesiva) en complejos heterogeneizados puede ser recuperada. Esto puede efectuarse bien mediante su aprovechamiento como catalizadores de Ru metálico soportado, o bien separando el Ru metal por filtración de la disolución del soporte  $\text{AlPO}_4$ , en medio ácido  $\text{pH} < 3$ .

## Agradecimientos

Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (FQM 0162), Ministerio de Educación y Ciencia Project CTQ 2007-65754-PPQ, Ministerio de Ciencia e Innovación CTQ 2008-01330/BQU, y fondos FEDER

## Referencias

- [1] F.M. Bautista, V. Caballero, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, I. Romero, I. Serrano, A. Llobet, *Top. Catal.* 2006, 40, 193-205.
- [2] I. Serrano, M. Rodríguez, I. Romero, A. Llobet, T. Parella, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, and J. Benet-Buchholz, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2644.
- [3] D. Luna, F.M. Bautista, A. García, J.M. Campelo, J.M. Marinas, A.A. Romero, A. Llobet, I. Romero, I. Serrano, *PCT WO 2004/096442*, 2004.
- [4] Bautista, F.M.; Campelo, J.M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J.M.; Romero, A.A. “Studies in Surface Science and Catalysis 138”. Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. (Editors), Elsevier Science B.V. (2001)

## ACTIVACIÓN DE n-HEXANO CON CLORURO DE meso-TETRAFENILPORFIRINA DE Fe (III)

*M.A. Uguina, J.A. Delgado, J. Carretero y G. Rodríguez, Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avd. Complutense s/n, 28040 Madrid, España.*

*@: [uginama@quim.ucm.es](mailto:uginama@quim.ucm.es) [M.A. Uguina]*

### Introducción

La búsqueda de catalizadores eficaces para la inserción selectiva de un átomo de oxígeno en moléculas orgánicas poco reactivas (activación) utilizando condiciones suaves de reacción, es uno de los retos de la química actual, muy especialmente si se piensa en la hidroxilación de los alcanos lineales [1]. Una posible aproximación es intentar imitar los sistemas biológicos ya que las enzimas denominadas monooxigenasas catalizan las reacciones de monooxigenación en condiciones muy suaves, especialmente el citocromo P-450. En un intento por imitar su comportamiento se han empleado metaloporfirinas en reacciones de epoxidación e hidroxilación, siendo los mejores catalizadores sintéticos obtenidos hasta el momento [2]. Estos catalizadores en fase homogénea presentan cierta selectividad de forma, debido al impedimento estérico en su periferia, lo que da lugar a productos de elevado valor añadido para la industria de los detergentes y, además, aumenta significativamente su resistencia a la oxidación. Mediante su inmovilización, podrían recuperarse y reutilizarse, reduciendo así los costes y el impacto medioambiental del proceso [3]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la activación de n-hexano empleando cloruro de meso-tetrafenilporfirina de Fe (III) (FeTPPCL) como catalizador homogéneo con diferentes oxidantes (peróxido de hidrógeno acuoso (50%), iodosobenceno y tert-butilhidroperóxido (TBHP) acuoso (70 %)) y disolventes (CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1), benceno, metanol, diclorometano, acetato de etilo y acetona), a fin de seleccionar el oxidante y el disolvente más adecuados. En base a estos resultados, se ha estudiado la hidroxilación de n-hexano empleando FeTPPCL heterogeneizado sobre carbón activado con THBP como oxidante.

### Experimental

Los ensayos de oxidación de n-hexano con FeTPPCL como catalizador se realizaron a 25°C, presión autógena y agitación orbital (600 rpm). Las muestras de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas (Agilent CG 6890N y MSD 5973N). Para heterogeneizar el FeTPPCL sobre carbón activado, éste se hirvió en el disolvente de reacción (CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1)) y se filtró a temperatura ambiente. Seguidamente, se añadió sobre una disolución de FeTPPCL (0,0030g) en CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) (22 mL) y se agitó a 25 °C durante 6h. Se tomaron muestras líquidas a distintos tiempos, que se analizaron mediante espectroscopia UV-Vis (Shimadzu UV-2401 PC), con el fin de estudiar la evolución del grado de incorporación de porfirina con el tiempo. Por último, se filtró y se secó a temperatura ambiente durante 12 h. Mediante este procedimiento, la porfirina se retiene rápidamente sobre el carbón, siendo el grado de incorporación al cabo de 1 h tan sólo un 6 % inferior al conseguido tras 6 h de contacto (97,8 %), alcanzándose el equilibrio aproximadamente a las 4 h.

## Resultados y Discusión

En los experimentos en fase homogénea con  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, se obtiene una baja proporción de alcoholes y cetonas, debido principalmente a la elevada proporción de subproductos procedentes de la degradación del FeTPPCL en el medio de reacción (aprox. 80 % de productos de descomposición de la porfirina, PDP). Además, la descomposición improductiva del oxidante genera agua, apareciendo una segunda fase líquida dada su elevada polaridad, lo que dificulta el análisis de los productos de reacción. Con iodobenceno, la proporción de alcoholes y cetonas depende del disolvente utilizado, obteniéndose los mejores resultados con  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) (PDP < 20 %). Sin embargo, al ser este oxidante insoluble en todos los disolventes ensayados, su eficiencia es baja y la posterior recuperación del catalizador heterogéneo sería difícil. El empleo de TBHP como oxidante también produce una elevada proporción de productos de descomposición del FeTPPCL (PDP  $\approx$  66 %), debido posiblemente a un mecanismo de reacción radicalario, que suele conducir a mayor proporción de subproductos por la elevada reactividad de los radicales libres. A pesar de ello, ha sido el oxidante elegido para el estudio de la heterogeneización del FeTPPCL ya que no presenta los problemas observados con los otros oxidantes ensayados. Con este oxidante predominan los productos secundarios de oxidación del n-hexano por la mayor reactividad de estos carbonos (Tabla 1, Expto. 1), resultado que fue independiente del oxidante empleado. Al heterogeneizar el FeTPPCL (Expto. 2), la conversión de n-hexano se reduce prácticamente a la mitad, atribuible a una menor accesibilidad a los centros activos, y la proporción alcoholes/cetonas pasa a ser inferior a la unidad. Este resultado puede deberse a una mayor retención de los alcoholes sobre el carbón activado que los convierte en sustratos para una posterior oxidación. La recuperación y reutilización de la porfirina heterogeneizada (Expto. 3) supone también un descenso en la conversión de n-hexano, pues el FeTPPCL lixivía durante la reacción.

Tabla 1. Resultados de las reacciones de oxidación de n-C6 con FeTPPCL como catalizador.

Expto.	$t_{\text{reacción}}$ , h	$X_{\text{TBHP}}$ , %	$X_{\text{n-C6}}$ , %	$S_{\text{oles}}$ , %	$S_{\text{onas}}$ , %	$S_{\text{PDP}}$ , %
1	3	14	5,2	8,5	4,8	86,7
2	4	48	2,9	0,7	1,9	97,4
3	13	2,6	1,3	0,1	0,2	99,7

## Conclusiones

En fase homogénea, el FeTPPCL cataliza la oxidación parcial del n-hexano en condiciones suaves de reacción, aunque no se obtienen productos de oxidación primarios (de interés para la producción de detergentes) dado su pequeño impedimento estérico. Además, posee poca estabilidad, ya que se oxida en el medio de reacción. El TBHP resultó ser el mejor oxidante de los ensayados porque su descomposición no provoca la aparición de una segunda fase y es soluble en el medio de reacción. Finalmente, el carbón activado no es un soporte adecuado para la heterogeneización de la porfirina empleada, que parece unirse a él por fuerzas de van der Waals, lixivándose fácilmente en el medio de reacción.

## Agradecimientos

Este trabajo ha recibido financiación de PETRESA (FGUCM 20/2006).

## Referencias

- [1] D. Mansuy, *Pure and Appl. Chem.* 741-743, 62 (1990).
- [2] J.R. Lindsay Smith, Y. Iamamoto y F.S. Vinhadó, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 23-30, 252 (2006).
- [3] E.R. Milaeva, O.A. Gerasimova, A.L. Maximov, E.A. Ivanova, E.A. Karachanov, N. Hadjiliadis y M. Loulodi, *Catal. Commun.*, 2069-2073, 8, 12 (2007).

## ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS PARA DISEÑAR CATALIZADORES Pt/C PARA COMBUSTIÓN A BAJAS TEMPERATURAS

*S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marin*

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Campus  
Fuentemueva s/n, 18071 Granada, Spain, @: semoto@ugr.es*

### Introducción

La combustión catalítica es una de las tecnologías más eficientes para el tratamiento de efluentes gaseosos de compuestos orgánicos volátiles (COV). Aumentando la actividad y la selectividad de los catalizadores es posible disminuir la temperatura de trabajo, ahorrando energía y evitando la formación de compuestos orgánicos intermedios y NOx. Los catalizadores Pt/C han demostrado una alta eficiencia y estabilidad en estos procesos [1-3].

En este trabajo se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros de los soportes, tales como química superficial y porosidad, sobre la dispersión del Pt y su actividad catalítica en la reacción de combustión de benceno en fase gas y a bajas temperaturas.

### Experimental

Se prepararon dos aerogeles de carbón, uno de ellos mesoporoso (Li900) y otro macroporoso (Cs900), éstos fueron usados como soporte de catalizadores de Pt. Una fracción de cada uno fue oxidada con peróxido de hidrógeno concentrado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 9,8 M) y otra con una disolución saturada en persulfato amónico ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) en ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1M), durante 48 horas a temperatura ambiente. Las muestras oxidadas serán referidas en el texto añadiendo la letra H o S, respectivamente, al nombre del soporte. Los catalizadores de Pt fueron preparados al 1 % en peso, por impregnación incipiente sobre los materiales descritos anteriormente, usando Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como sal precursora. Antes de ser utilizados en la caracterización y en reacción, los catalizadores fueron pretratados con H<sub>2</sub> a 300 °C durante 3 h. Los catalizadores serán referidos añadiendo Pt al nombre del soporte correspondiente. La química superficial y la porosidad de los soportes y de los catalizadores fueron estudiadas mediante diferentes técnicas. La reacción de combustión de benceno se realizó mediante un lecho fijo a presión atmosférica y fue seguida por cromatografía.

### Resultados y discusión

Tanto el soporte Li900 como Cs900 presentan altos valores de superficie (Tabla 1), sin embargo Li900 presenta un alto volumen de mesoporos y Cs900 de macroporos. Esta elevada porosidad permite obtener altos valores de dispersión de Pt. Los procesos de oxidación del soporte bloquean ligeramente su superficie, debido a problemas difusionales del N<sub>2</sub> a la entrada de los microporos por los complejos superficiales creados. El incremento del contenido de oxígeno superficial provoca una disminución progresiva de la dispersión (Tabla 1). Esto puede estar asociado a la baja estabilidad térmica de los grupos carboxílicos (-COO<sup>-</sup>), que actúan como sitios de anclaje del precursor catiónico [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. La mesoporosidad del soporte evita en cierta medida la sinterización de las partículas de Pt (Tabla 1). Así, el catalizador Cs900SPT, macroporoso y con alto contenido en oxígeno presenta la peor dispersión de Pt.

Tabla 1.- Características texturales y grupos superficiales oxigenados de los soportes. Dispersión y tamaño de partícula de Pt de los catalizadores correspondientes

Soporte	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{MICRO}}$ ( $\text{N}_2$ ) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MESO}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MACRO}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	CO ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	O <sub>2</sub> (%)	pH <sub>PZC</sub>	D <sub>Pt</sub> (%)	$\bar{d}_{\text{Pt}}$ (nm)
Li900	902	0,36	1,06	0,00	440	60	0,9	10,22	68	1,6
Li900H	863	0,35	-	-	1050	340	2,8	4,94	51	2,0
Li900S	861	0,35	-	-	2790	1630	9,7	3,16	44	2,4
Cs900	758	0,30	0,07	1,20	500	60	1,0	10,28	73	1,5
Cs900H	752	0,30	-	-	830	360	2,5	6,89	60	1,9
Cs900S	721	0,29	-	-	2650	1520	9,1	3,85	32	3,4

$V_{\text{MICRO}}$ , obtenido por adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K;  $V_{\text{MESO}}$  y  $V_{\text{MACRO}}$  por porosimetría de mercurio; las cantidades de CO, CO<sub>2</sub> y % de O<sub>2</sub> por desorción térmica programada; D<sub>Pt</sub> por quimisorción de H<sub>2</sub> a 25 °C.

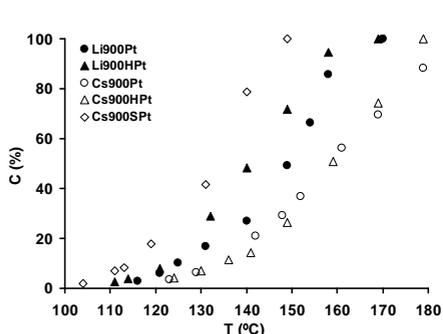


Figura 1.- Conversión de los catalizadores en la combustión de benceno

Los catalizadores mesoporosos son más activos que los macroporosos (Figura 1) si la dispersión del Pt es similar, e independientemente del contenido en oxígeno del soporte. La combustión catalítica de benceno por Pt es sensitiva a la estructura [1], aumentando la conversión con el tamaño de partícula de Pt. Así, el catalizador Cs900SPt es el más activo de la serie, obteniendo conversión total de benceno por debajo de 150 °C. Sin embargo, hay un tamaño óptimo, así al pretratar Cs900SPt a altas temperaturas disminuye la conversión. La mesoporosidad favorece la adsorción de reactivos y reduce la sinterización.

## Conclusiones

La alta porosidad de ambos soportes conduce a elevados valores de dispersión. Al oxidar la superficie, la dispersión del Pt disminuye por la escasa estabilidad térmica de los grupos carboxílicos. El comportamiento catalítico depende fundamentalmente de la dispersión y de la porosidad. La mesoporosidad favorece la adsorción de reactivos y disminuye la sinterización. Todos los catalizadores fueron activos y selectivos por debajo de 180 °C, obteniendo conversiones totales por debajo de 150 °C para el catalizador más activo.

## Agradecimientos

SMT y AFPC agradecen al MEC la concesión de una beca FPU y un contrato Ramón y Cajal, respectivamente. Estas investigaciones fueron financiadas por la Junta de Andalucía (RMN547) y el MEC-FEDER (CTQ2007-61324)

## Referencias

- [1] F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, A.F. Perez-Cadenas, Applied Catalysis B: Environmental 54, 217(2004).
- [2] A.F. Perez-Cadenas, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, F.J. Maldonado-Hodar, F. Carrasco-Marin, C. Moreno-Castilla, Carbon 44, 2463(2006).
- [3] A.F. Perez-Cadenas, S. Morales-Torres, F. Kapteijn, F.J. Maldonado-Hodar, F. Carrasco-Marin, C. Moreno-Castilla, J.A. Moulijn, Applied Catalysis B: Environmental 77, 272(2008).

## SÍNTESIS DE NITROESTIRENOS POR REACCIÓN DE HENRY CON UN CATALIZADOR DE ETANOLAMINA SOPORTADA SOBRE SÍLICE

*M. Mora, C. Jimenez-Sanchidrián, F. J. Romero, F. J. Urbano, J. R. Ruiz, Dpto. Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba  
@: qolruarj@uco.es*

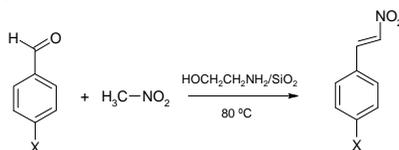
### Introducción

Una de las reacciones más importantes en síntesis orgánica es aquella que emplea carbaniones estabilizados por grupos electroattractores para crear enlaces carbono-carbono. Dentro de ellas se engloba aquella que emplea, por un lado, carbaniones estabilizados por grupos nitro y, por otro, compuestos carbonílicos. Este proceso se conoce como reacción de condensación nitroaldólica o reacción de Henry. Como cualquier otra reacción aldólica necesita del concurso de una base. En la presente comunicación se presentan los resultados obtenidos en la reacción de Henry de diversos benzaldehídos sustituidos empleando como catalizador la etanolamina soportada sobre una sílice.

### Experimental

El catalizador de etanolamina soportada sobre sílice ha sido preparado por un procedimiento de impregnación típico, manteniendo en contacto la etanolamina con la sílice durante 24 h. El sólido final se filtraba, se lavaba con metanol y se mantenía durante 12 h a reflujo en metanol para asegurar la completa eliminación de la etanolamina no soportada. La caracterización del catalizador final se ha llevado a cabo a través de diferentes técnicas instrumentales (espectroscopia de  $^{13}\text{C}$ -RMN y TPD). La reacción de Henry de los benzaldehídos sustituidos (esquema 1) se ha realizado en un matraz de 2 bocas que contenía el aldehído (5 mmol) y el nitrometano (6 mL) a la temperatura de 80 °C. El análisis de los productos de reacción se ha realizado por espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases.

Esquema 1. Reacción de Henry estudiada



### Resultados y discusión

La espectroscopia de  $^{13}\text{C}$ -RMN en estado sólido (figura 1) muestra que el catalizador contiene soportada sobre su superficie la etanolamina. Por otra parte, el estudio de desorción térmica acoplada a espectrometría de masas muestra los picos correspondientes a la fragmentación de la etanolamina. Estos picos aparecen a temperaturas muy elevadas, lo que sugiere que la etanolamina se encuentra soportada sobre la sílice por medio de alguna interacción que hace que no se lixivie durante el tratamiento previo a su utilización como catalizador con metanol ni tampoco durante la reacción de condensación nitroaldólica.

Por otra parte, en la tabla 1 se muestran los resultados de conversión de los diferentes benzaldehídos estudiados en este trabajo. Se obtienen unos excelentes resultados de conversión a tiempos relativamente cortos, excepto en los casos en los que el benzaldehído se encuentra unido a grupos electroattractores.

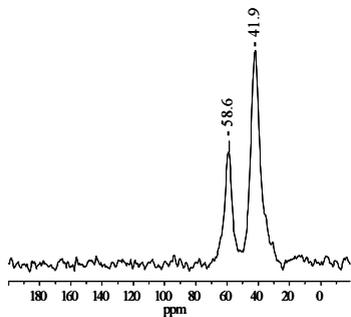


Figura 1. Espectro  $^{13}\text{C}$  MAS RMN del catalizador estudiado en este trabajo.

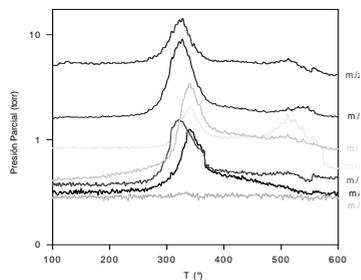


Figura 2. Perfil TPD-EM del catalizador estudiado en este trabajo.

Tabla 1. Resultados de conversión en la reacción de Henry de benzaldehídos sustituidos con nitrometano y un catalizador de etanolamina soportada sobre sílice.

Aldehído	Producto	Conv. (%) t (h)	
		97	8
		91	8
		92	8
		92	10
		-	-
		98	16
		50	24
		60	21

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto MAT2006-04847), Fondos Feder y Consejería de Innovación, Ciencia y Tecnología de la Junta de Andalucía (Proyecto P06-FQM-01741) las subvenciones recibidas para realizar este trabajo.

## RECICLADO QUÍMICO DE PET MEDIANTE GLICÓLISIS EN PRESENCIA DE SALES METÁLICAS

*R. López-Fonseca, B. de Rivas, M.P. González-Marcos, I. Duque, S. Arnaiz<sup>†</sup>,  
J.I. Gutiérrez-Ortiz\**

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología,  
Universidad del País Vasco/EHU, Apartado de Correos 644, 48080 Bilbao*

*<sup>†</sup>GAIKER-IK4, Parque Tecnológico, Edificio 202, 48170 Zamudio, Bizkaia  
@: joseignacio.gutierrez@ehu.es\**

### Introducción

El poli(tereftalato) de etileno, PET, es uno de los materiales plásticos más versátiles y es empleado en grandes cantidades para la producción de envases, fibras y láminas (13 millones de toneladas anuales). Debido a este elevado consumo, y dentro de una estrategia de protección medioambiental y ahorro de recursos, el reciclado químico del PET se orienta a la recuperación del monómero de partida mediante diferentes vías. La tecnología de la glicólisis permite operar a temperaturas y presiones bajas en comparación con la metanólisis supercrítica, mientras que la hidrólisis en condiciones ácidas o básicas conlleva problemas de corrosión y de gestión de los efluentes producidos [1,2]. La glicólisis de residuos de PET con etilenglicol (EG) da lugar a la obtención del monómero tereftalato de bis-(2-hidroxiethyl) (BHET). Este monómero, tras una apropiada purificación, se puede utilizar en la síntesis del propio PET, o bien en la producción de otros poliésteres, poliuretanos, plastificantes, resinas epoxi, aditivos para textiles y materiales biocompatibles. El objetivo de este trabajo es estudiar las principales variables de operación que afectan al rendimiento del proceso (temperatura, relación PET:EG, y presencia y concentración de catalizador) y abordar la selección de un catalizador entre diferentes sales metálicas, que pueda ser un sustituto activo y medioambientalmente más amigable que las sales de Zn, normalmente empleadas.

### Experimental

El PET utilizado es PET reciclado incoloro, que ha sido proporcionado, una vez acondicionado y caracterizado, por el Centro Tecnológico GAIKER-IK4 con un tamaño de escama de 3×3 mm, con un tamaño de partícula inicial de 3x3 mm, y que se ha molido en un molino criogénico (ZM 2000, Retsch) hasta un tamaño de 0,25 mm. Los ensayos de glicólisis (30 gramos de PET) se han llevado a cabo en un reactor convencional de vidrio a reflujo equipado con un sistema de calefacción y agitación. Transcurrido un cierto tiempo de reacción la mezcla obtenida se ha filtrado con microfibras de vidrio y lavado para separar el PET no reaccionado. El filtrado, a continuación, se ha enfriado a 5 °C durante 4 horas para provocar la precipitación del producto BHET, cristalino y blanco. El EG y los posibles oligómeros formados permanecen en disolución, junto con el catalizador empleado. El BHET obtenido se ha lavado abundantemente con agua destilada, secado a 60 °C y pesado para evaluar la conversión de la reacción. La calidad del producto obtenido se ha caracterizado mediante análisis químico (Euro EA Elemental Analyzer, EuroVector), espectroscopia infrarroja (Protegé 460 ESP, Nicolet) y calorimetría diferencial de barrido (DSC 822e, Mettler Toledo).

## Resultados y Discusión

Se ha estudiado la influencia de numerosas variables implicadas en la reacción de glicólisis para la obtención de BHET a partir de residuos de PET: temperatura de reacción (80-196 °C), relación molar PET:EG (1:4-1:12), tiempo (0-12 horas), sal metálica como catalizador (acetato de cinc, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, sulfato de sodio y sulfato de potasio), y concentración de catalizador (0-2%). Se ha comprobado que en ausencia de catalizador la extensión de la reacción no catalizada es mínima. El efecto de los parámetros de operación se ha analizado en presencia de acetato de cinc con una concentración del 1% en peso. Es necesario comentar previamente que la reacción durante un cierto período (.20 minutos) ocurre heterogéneamente hasta que se produce la disolución del PET en el etilenglicol, convirtiéndose entonces en un sistema de reacción homogéneo. Se observa un cierto grado de conversión a 125 °C (26%) pero es necesario elevar a la temperatura hasta 196 °C (temperatura normal de ebullición del EG) para obtener conversiones apreciables en un tiempo de reacción no excesivamente largo (inferior a 8 horas). La reacción es una reacción reversible (la reacción inversa es la polimerización del BHET) del tal modo que la conversión máxima alcanzada no supera el 80% (196 °C). Por otra parte, se ha encontrado una marcada dependencia de la conversión con la relación molar PET:EG. Así, para que el proceso proporcione una elevada conversión es necesario operar con un exceso superior a una relación PET:EG=1:9. Asimismo, concentraciones de catalizador mayores que el 1% no conllevan una mejora apreciable de la actividad.

Con objeto de seleccionar sales metálicas alternativas a las de Zn, con una problemática medioambiental asociada de carácter severo, se ha realizado un estudio exploratorio del comportamiento de sales de sodio y potasio. En la Figura 1 se resumen los resultados obtenidos, concluyéndose que si bien ninguna de ellas muestra un comportamiento superior al acetato de zinc, el sulfato de potasio muestra una potencialidad notable y sugieren la ampliación de la investigación en esta línea. El mecanismo de reacción propuesto transcurre a través de la formación de un complejo entre el catión de la sal y el grupo carbonilo del éster. Este complejo facilita el posterior ataque del etilenglicol para dar lugar a la formación de BHET como producto [3]. A tenor de los resultados observados el complejo formado con Zn debilita en cierto modo la estructura del polímero y le hace más susceptible al ataque nucleófilo. Finalmente indicar que el BHET obtenido en el proceso es de una pureza elevada, como evidencian los análisis de análisis químico, IR y DSC, y que puede ser reintegrado en nuevas rutas de síntesis de polímeros, con el consiguiente aprovechamiento de materias primas.

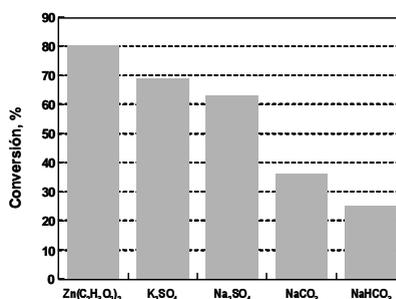


Figura 1.- Actividad de las sales metálicas en la glicólisis de PET con EG. (196 °C; PET:EG=1:9; 8 horas)

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Diputación Foral de Bizkaia (DIPE08/13) y al Ministerio de Educación y Ciencia (CTQ2008-06868-C02-01) su ayuda económica.

### Referencias

- [1] G. Xi, M. Lu, C. Sun, *Polym. Degrad. Stab.* 87, 117 (2005).
- [2] R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, *Chem. Eng. J.* 146, 287 (2009).
- [3] S.R. Shukla, A.M. Harad, *J. Appl. Polym. Sci.* 97, 513 (2005).

## ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL CATALIZADOR VPO TRAS EL USO EN UN LECHO FLUIDIZADO CIRCULANTE

L. Pérez-Moreno<sup>a</sup>, J. Soler<sup>b</sup>, M. Menéndez<sup>a</sup>, J. Herguido<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), <sup>b</sup>Instituto de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, c/María de Luna 3, 50018 Zaragoza..

@: qtmiguel@unizar.es

### Introducción

El desarrollo, realizado por Dupont, de un proceso para la oxidación de butano a anhídrido maleico (AM) en un reactor de lecho fluidizado circulante (RLFC), supuso el primer caso de operación a escala industrial separando en dos reactores la oxidación catalítica al producto deseado y la oxidación del catalizador. Este innovador sistema consta de: 1) un reactor “riser” en el que el catalizador VPO oxida el n-butano a AM utilizando el oxígeno de la red cristalina, y 2) un lecho fluidizado en el que se reoxida el catalizador [1].

Un aspecto clave en la operación en el RLFC para obtener AM es la estabilidad del catalizador. Con objeto de estudiar el proceso de degradación del catalizador se han comparado dos muestras: una antes de la operación en un RLFC industrial (“fresco”) y la otra después (“usado”). Dadas las características de la operación en el RLFC, se han elegido experimentos en estado no estacionario como método para comparar el comportamiento de ambos catalizadores.

### Experimental

El sistema experimental empleado en la realización de experimentos en estado no estacionario se muestra en la Figura 1. Para cada experimento se cargó 1 g de catalizador por el que pasaba una corriente de helio continuamente, lanzándose pulsos de 5% de n-butano u oxígeno en helio.

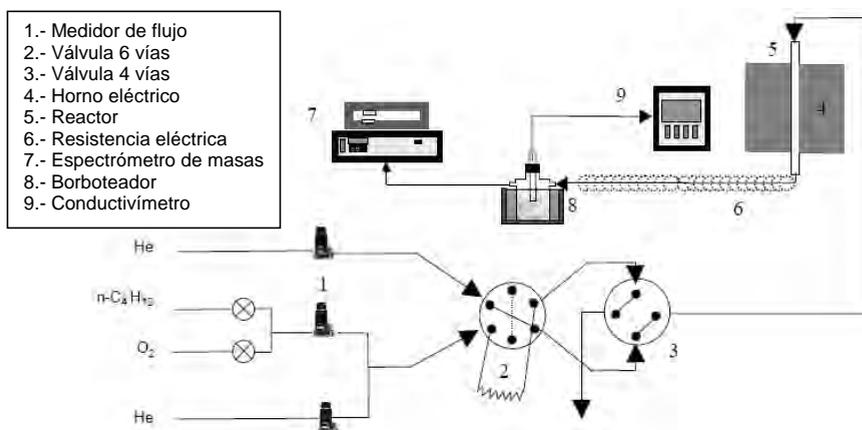


Figura 1.- Diagrama de la planta experimental

## Resultados y discusión

Los experimentos se llevaron a cabo en tres etapas sucesivas que se repitieron para las tres temperaturas estudiadas (350°C, 400°C y 450°C): 1) etapa de oxidación de la muestra, lanzándose 20 pulsos de O<sub>2</sub> (5% en helio); 2) etapa de reacción, lanzando 30 pulsos de n-butano (5% en helio) para estudiar la conversión instantánea y el rendimiento a AM en condiciones anaerobias; 3) etapa de reoxidación con otros 20 pulsos de O<sub>2</sub> (5% en helio).

Tabla 1. Consumo de O<sub>2</sub> en la etapa de reoxidación (mmol O<sub>2</sub>/kg catalizador)

T (°C)	Catalizador "fresco"	Catalizador "usado"
350	14,3	3,6
400	32,9	9,0
450	35,6	7,4

Tabla 2. Rendimiento a AM (%) tras 30 pulsos de n-butano

T (°C)	Catalizador "fresco"	Catalizador "usado"
350	19,1	5,6
400	37,6	4,3
450	36,3	5,0

Los resultados obtenidos para la etapa de oxidación mostraron un consumo de O<sub>2</sub> insignificante para ambos catalizadores, indicando que ambos estaban inicialmente altamente oxidados. Sin embargo, después de la etapa de reacción con n-butano su estado de oxidación fue más bajo como se aprecia en los datos de consumo de O<sub>2</sub> en la reoxidación presentados en la Tabla 1. La comparación entre ambos catalizadores muestra una fuerte pérdida de consumo de O<sub>2</sub> para el catalizador usado, lo cual puede tener una influencia significativa en el comportamiento redox del catalizador durante la operación en el reactor. Para la etapa de reacción, se muestra en la Tabla 2 el rendimiento total a AM en 30 pulsos de n-butano (5%). La cantidad de AM obtenida con el catalizador fresco es considerablemente mayor que con el usado.

Para explicar los resultados obtenidos se realizaron varios estudios de caracterización de ambos catalizadores. Así, la fuerte disminución en el área BET después de la operación en el RLFC (de 24.8 m<sup>2</sup>/g para el "fresco" a 4.3 m<sup>2</sup>/g para el "usado") y el crecimiento del tamaño de las cristalitas calculado a partir del XRD explicaría la disminución en la velocidad de reacción y el transporte de oxígeno más lento para rellenar la superficie. El XRD también muestra la presencia de una fase (VOPO<sub>4</sub>) en el catalizador usado que no se encuentra en el fresco. El empeoramiento en el comportamiento redox también se corrobora por un menor consumo de hidrógeno en el estudio TPR. También se realizaron fotografías SEM de ambos catalizadores en las que la superficie del catalizador usado muestra menos rugosidad. Esto podría deberse a dos posibles efectos: recristalización del catalizador durante los ciclos de oxidación/reducción, y/o a la fricción de las partículas en el RLFC.

Todos estos cambios confirman que el catalizador VPO se ha visto afectado por la operación en el reactor RLFC y que ha sufrido cambios morfológicos y estructurales que han provocado una disminución en la superficie específica, un aumento del tamaño de las cristalitas y un empeoramiento en el comportamiento redox.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGI el apoyo recibido mediante los proyectos CTQ 2004-01721 y CTQ 2007-63420.

### Referencias

- [1] M. Contractor, D.I. Garnett, H.S. Horowitz, H.E. Bergna, G.S. Patience, J.T. Schwartz, G.M. Sisler. *New Development in Selective Oxidation II*, p. 233, Elsevier, Amsterdam, 1994.

## REFORMADO OXIDATIVO DE METANO CON VAPOR DE AGUA EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS (RLFDZ)

L. Pérez-Moreno<sup>a</sup>, J. Soler<sup>b</sup>, M. Menéndez<sup>a</sup>, J. Herguido<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), <sup>b</sup>Instituto de Investigación en Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, c/Maria de Luna 3, 50018 Zaragoza..

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

### Introducción

El reformado de metano con vapor de agua es el proceso más utilizado en la industria para la obtención de gas de síntesis [1]. Para solucionar los problemas de esta reacción (endotermicidad y desactivación del catalizador por coque) se puede introducir algo de oxígeno como reactivo, dando lugar al “reformado autotérmico”. En este caso la reacción del oxígeno con el metano en la parte inicial del lecho puede producir la formación de puntos calientes y la sinterización del catalizador [2] y por otra parte se puede formar coque en la parte final por falta de oxígeno [3].

En el presente trabajo, se estudia el proceso de reformado oxidativo de metano con vapor de agua sobre un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ). El uso de este reactor se plantea como solución a los problemas del reformado autotérmico. El metano se alimenta en un punto intermedio del lecho, reformándose catalíticamente y desactivando el catalizador en la zona superior, mientras que el oxígeno se alimenta en la parte inferior junto con vapor de agua regenerando así el catalizador en la zona inferior. Al mismo tiempo se producirá calor que será aprovechado en el reformado de metano. Además, como ventaja adicional, la circulación del sólido evitará la formación de puntos calientes.

### Experimental

El catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha sintetizado en el laboratorio siguiendo un método de impregnación húmeda similar al descrito por Li y cols [4] aunque con algunas modificaciones. En primer lugar se calcina la alúmina comercial (Sigma-Aldrich; S<sub>BET</sub> = 160 m<sup>2</sup>/g) a 950 °C durante 1 h en mufla (S<sub>BET</sub> = 76 m<sup>2</sup>/g). Posteriormente se realiza la impregnación incipiente de ese soporte calcinado con el precursor de níquel, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich). La muestra seca en estufa a 100°C para luego calcinarla a 500°C en flujo de aire durante 3 h y finalmente se calcina en mufla a 950°C durante 1 h. El catalizador que se obtiene al final posee 2.5 % de Ni (S<sub>BET</sub> = 65 m<sup>2</sup>/g).

El sistema experimental utilizado consta fundamentalmente de un reactor de lecho fluidizado de cuarzo de 2,7 cm de diámetro interno, con una placa distribuidora de cuarzo poroso. En dicho reactor se inserta una sonda de cuarzo que permite alimentar el metano en un punto intermedio del lecho. De esta forma se crean dos zonas en el lecho, con distinta atmósfera de reacción: al alimentar oxígeno y vapor de agua a través de la placa distribuidora se tiene una atmósfera oxidante en la parte inferior del lecho y una más reductora en la zona superior.

Los reactivos gaseosos se alimentan mediante controladores de flujo másico, y el agua se alimenta a través de una bomba HPLC Shimadzu (modelo LC-10AT VP) a un vaporizador que opera a 150°C. El agua obtenida en la salida se recoge en un condensador inmerso en un baño de hielo con sal, mientras que los gases efluentes se analizan por GC-TCD (Varian, CP-3800).

## Resultados y discusión

Se ha estudiado la influencia de las principales variables de operación: temperatura, velocidad relativa a la de mínima fluidización ( $u_r$ ) y relación vapor de  $H_2O/O_2$  manteniendo constante la fracción molar de metano en la alimentación. El intervalo en el que se han variado se muestra en la Tabla 1. El peso de catalizador ha sido 75 g, alimentándose el metano a mitad del lecho.

Tabla 1. Variables de operación e intervalos estudiados

Temperatura (°C)	$u_r$ en la zona inferior	$u_r$ en la zona superior	Relación vapor $H_2O/O_2$
750-850	1.5-2.5	2.7-4.5	1-4

En la Figura 1 se representa la influencia de la temperatura sobre la conversión de metano y la selectividad a CO. En ella se observa que a 850°C se alcanza el máximo de conversión y selectividad a CO. En la Figura 2 se estudia la evolución de la conversión de metano y la selectividad a CO con la velocidad relativa. En esta gráfica se observa un máximo de conversión para una velocidad relativa de 2; mientras que la selectividad a CO aumenta al aumentar dicha velocidad relativa.

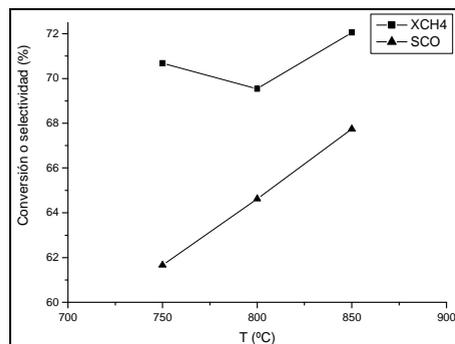


Figura 1.- Evolución de la conversión de  $CH_4$  y la selectividad a CO vs Temperatura, en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas. Condiciones de operación:  $1.5u_{mf}$ ;  $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1.5/1$

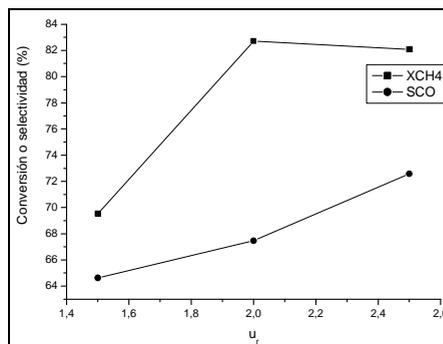


Figura 2.- Evolución de la conversión de  $CH_4$  y la selectividad a CO vs velocidad relativa, en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas. Condiciones de operación: 800 °C;  $CH_4/H_2O/O_2 = 2/1.5/1$

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGI el apoyo recibido mediante el proyecto CTQ 2007- 63420-PPQ.

## Referencias

- [1] J.N. Armor, *Applied Catal. A: Gen.*, 176, 159 (1999)
- [2] C.H. Bartholomew, *Applied Catal.*, 107, 1 (1993).
- [3] M. Nurunnabi, Y. Mukainakano, S. Kado, T. Miyazawa, K. Okumura, T. Miyao, S. Naito, K. Suzuki, K.I. Fujimoto, K. Kunimori, K. Tomishige, *Applied Catal. A: Gen.* 308, 1(2006)
- [4] B. Li, S. Kado, Y. Mukainakano, T. Miyazawa, T. Miyao, S. Naito, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomishige; *J. Catal.* 245, 144 (2007).

## OPTIMIZACIÓN DE CATALIZADORES DE HIERRO SOBRE CARBÓN ACTIVO PARA OXIDACIÓN DE FENOL CON AGUA OXIGENADA

A. Rey\*, A. Bahamonde\*, J. A. Casas\*\*, J. J. Rodríguez\*\*. \*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie N° 2 28049, Madrid, \*\*Sección de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, UAM, 28049 Madrid. @: anarey@icp.csic.es

### Introducción

La necesidad de depurar aguas residuales industriales que contienen contaminantes difícilmente biodegradables ha dado lugar a un amplio campo de estudio centrado en el desarrollo de nuevas tecnologías eficientes para el tratamiento de este tipo de efluentes. En esta línea, la oxidación catalítica con  $H_2O_2$  (CWPO) representa una alternativa atractiva para la eliminación de compuestos orgánicos refractarios a los tratamientos biológicos convencionales [1]. Se basa en la generación de radicales  $^{\bullet}OH$  a partir de la descomposición del  $H_2O_2$  a través de metales de transición, generalmente Fe, en condiciones suaves de presión y temperatura. En este sentido, los catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo (Fe/CA) han resultado ser muy prometedores en este tipo de tratamientos [2]. Sin embargo, presentan problemas de estabilidad debido a la lixiviación de la fase activa al medio de reacción. En el caso concreto de la oxidación de fenol, el ácido oxálico que se genera durante el proceso es uno de los principales responsables en la lixiviación del hierro [2]. El objetivo de este trabajo, por tanto, se ha centrado en el estudio de catalizadores Fe/CA, con distinto contenido en Fe y modificando el método de preparación, para aumentar su estabilidad ante la presencia de ácido oxálico durante la CWPO de fenol.

### Procedimiento experimental

Todos los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación húmeda incipiente a partir de una disolución acuosa de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  sobre un carbón activo comercial CN (Norit Row 0,8 Supra). Catalizadores con 2 y 4 % de Fe como valores nominales, fueron secados y calcinados en aire a  $250^{\circ}C$  durante 4 horas. Asimismo, se prepararon dos catalizadores con la misma cantidad de Fe en etapas sucesivas, es decir, se impregnó con la mitad de Fe y después del secado y calcinación se volvió a impregnar hasta alcanzar el valor nominal, secando y calcinando tras la última etapa de impregnación. En la Tabla 1 se muestra la identificación de los catalizadores obtenidos.

Tabla 1. Identificación de los catalizadores preparados

Catalizador	Preparación	Fe (%)
Fe/CN-2	Imp. Incip.	2
Fe/CN-2s	Imp. Incip. Sucesiva	2
Fe/CN-4	Imp. Incip.	4
Fe/CN-4s	Imp. Incip. Sucesiva	4

Soporte y catalizadores se han caracterizado por isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , porosimetría de Hg, análisis químico (ICP-OES), TPD- $N_2$ , ATG-DTA, XPS y TEM.

Los ensayos de adsorción de fenol y actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor tipo tanque agitado de 50 mL en discontinuo, presión atmosférica,  $50^{\circ}C$ ,  $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de catalizador, 100 y  $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de fenol y  $H_2O_2$ , respectivamente,  $pH_0=3$ . Los ensayos de estabilidad se realizaron en las mismas condiciones sólo con  $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido oxálico. La reacción se siguió mediante análisis de carbono orgánico total (COT), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y espectrofotometría UV-Vis.

## Resultados y discusión

Todos los catalizadores presentaron elevadas áreas superficiales, alrededor de  $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , siendo fundamentalmente microporosos con una importante contribución de meso y macroporosidad. Mostraron alta capacidad de adsorción de fenol, en torno al 40%. Sin embargo, en todos los casos se alcanzó una eliminación de COT del 85% en los ensayos de oxidación, muy superior a la adsorción observada. A los 240 min de reacción solamente se detectaron en el medio los ácidos oxálico, acético y fórmico, refractarios a este tratamiento pero sin importancia en términos de toxicidad. A pesar del similar COT eliminado, se han observado diferencias significativas en cuanto al aprovechamiento del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la estabilidad de los catalizadores. De esta forma, comparando los distintos porcentajes de Fe, en la Figura 1 puede observarse una mayor conversión de fenol para la misma conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con los catalizadores con un 2% de Fe, independientemente del método de introducción de la fase activa. Este efecto puede estar relacionado con una mayor dispersión y un menor tamaño de partícula metálica en los catalizadores con menor contenido de Fe.

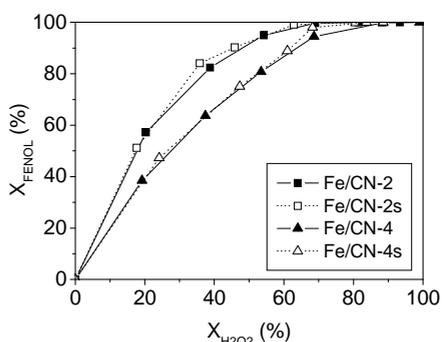


Figura 1.- Evolución de la conversión de fenol con la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante la oxidación de fenol

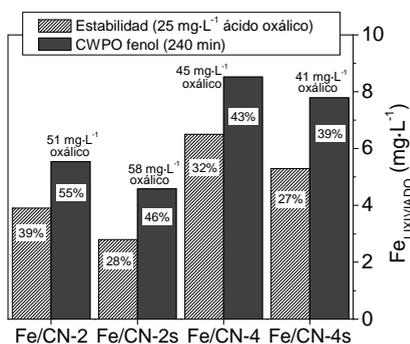


Figura 2.- Fe lixiviado en los ensayos de CWPO de fenol y estabilidad en ácido oxálico (240 min)

Por otro lado, la estabilidad de los catalizadores se ha visto significativamente afectada por la forma de introducir el Fe, siendo los catalizadores preparados en dos etapas sucesivas los más estables tanto en experimentos con ácido oxálico como durante la oxidación de fenol (Figura 2). Esto parece apuntar a que la formación de un mayor número de grupos oxigenados superficiales durante la primera etapa podría estar favoreciendo el anclaje del Fe en el soporte de CA.

Por tanto, la introducción de la fase activa en dos etapas ha mejorado significativamente la estabilidad del catalizador, mientras que con solo un 2% de Fe se favorece la dispersión y con ello la actividad de los catalizadores Fe/CA en CWPO de fenol en las condiciones estudiadas.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el MICINN (proyectos CTM2007-60577/TECNO y CTQ2007-61748/PPQ).

### Referencias

- [1] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Imola, R. Marotta. *Catal. Today* 53, 51 (1999).
- [2] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez. *Appl. Catal., B. Environ.* 65, 261 (2006).

## CINCATO CÁLCICO COMO PRECURSOR DE ÓXIDOS BÁSICOS ACTIVOS EN LA TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS

*J. M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González\*, R. Moreno-Tost, J. Mérida-Robles, A. Jiménez-López, P. J. Maireles-Torres, Dpto Química Inorgánica, Mineralogía y Cristalografía, Unidad Asociada al ICP-CSIC, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n 29071 Málaga (Spain)*  
*@: jsantamaria@uma.es*

### Introducción

En la actualidad se está realizando un considerable esfuerzo investigador para sustituir el proceso homogéneo de obtención de biodiesel por otro heterogéneo. Sin embargo, este proceso heterogéneo necesita de condiciones más severas de temperatura y presión para alcanzar rendimientos de ésteres metílicos similares al proceso homogéneo. El Instituto Frances del Petróleo ha desarrollado, hasta la fecha, el único proceso heterogéneo implementado industrialmente; sin embargo el catalizador (óxido mixto de Zn y Al con estructura tipo espinela) necesita altas temperatura y presión para alcanzar elevados rendimientos en FAME [1]. De entre los catalizadores sólidos básicos ensayados en la reacción de transesterificación, el CaO másico [2] o soportado [3] han mostrado un comportamiento similar al catalizador básico del proceso homogéneo, en las mismas condiciones de presión y temperatura, pero con una cinética más lenta. Sin embargo, el principal inconveniente del CaO reside en las altas temperaturas de activación necesarias para poder descarboxilar y deshidratar el CaO, superiores a 1073 K. Recientemente, Ngamcharussrivichai *et al.* [4] investigaron los óxidos mixtos de Ca-Zn en las condiciones de 333 K y 1 atm de presión alcanzando rendimientos a FAME del 94%, en 3 horas de reacción, cuando se utilizaba un 3% en peso de catalizador. Ahora bien, en este caso la temperatura de activación del catalizador era también de 1073 K.

En este trabajo de investigación se exponen los resultados obtenidos en la transesterificación de triglicéridos con metanol siendo el catalizador una mezcla de óxidos de calcio y zinc obtenidos a partir de la calcinación del cincato cálcico dihidrato en atmósfera de nitrógeno. El cincato cálcico se ha preparado según el protocolo propuesto por Ziegler *et al.* [5]. Tanto el precursor como la mezcla de óxidos de calcio y zinc se han caracterizado mediante DRX, EGA-MS y adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. El catalizador se ha ensayado en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol a 60°C y presión atmosférica, con una relación molar MeOH:aceite de 12:1, estudiándose el efecto de la temperatura de calcinación así como el porcentaje en peso del catalizador.

### Resultados y Discusión.

En los difractogramas de RX (Figura 1) del precursor a temperatura ambiente como tras la calcinación a 673 K en atmósfera inerte se observa únicamente los picos de difracción correspondientes al cincato cálcico y, tras la activación, del CaO y ZnO. Mediante EGA-MS se ha estudiado la descomposición del cincato cálcico, monitorizando las señales correspondientes al H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. En la Figura 2, se observa una banda ancha de emisión de agua que se extiende desde los 423 K hasta los 773 K, mientras que la presencia de CO<sub>2</sub> apenas es visible, como lo

corroborar la pequeña banda centrada a 908 K. Los parámetros texturales del cincato cálcico activado a 673 K (Tabla 1) reflejan la elevada superficie específica y volumen de poros del catalizador, en comparación con los valores normales de los óxidos metálicos puros.

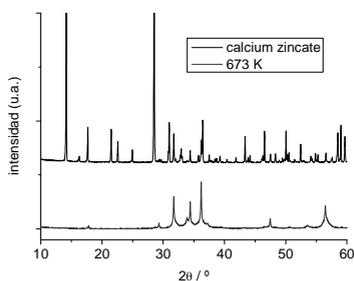


Figura 1. DRX cincato cálcico y activado a 673 K

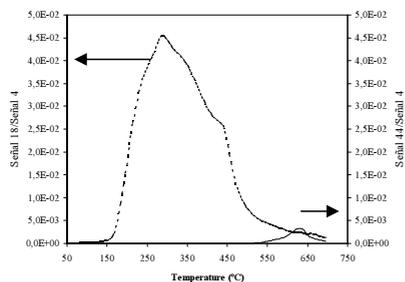


Figura 2. EGA-MS cincato cálcico.

Estos catalizadores se han ensayado en la transesterificación de triglicéridos con metanol a 333 K. La Tabla 2 recoge los datos de la conversión de triglicéridos en función del contenido de catalizador. A partir de un 1% en peso de catalizador se obtiene un 100% de conversión. Además teniendo en cuenta los resultados del EGA-MS del precursor cincato de calcio se ha estudiado el efecto de la temperatura de activación observándose que a partir de 673 K no se obtiene una mejora en los resultados catalíticos. Esta temperatura de activación supone una reducción de 400 K comparado con el CaO [2].

Tabla 1. Propiedades Texturales del cincato cálcico activado a 673 K

$S_{BET}$ , $m^2 g^{-1}$	$V_p$ , $cm^3 g^{-1}$	$d_p$ , nm
75	0.144	4.3

\* calculados por el método BJH

Tabla 2. Efecto del contenido de catalizador.

% en peso	Conversión 3 h, %
1	96
2	100
4	93

Temperatura de activación 1073 K

Tabla 3. Efecto de la temperatura de activación.

T, K	Conversión 3 h, %
623	89
673	100
773	96
1073	96

1% en peso de catalizador

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto ENE2006-15116-CO4-02), y RMT también al Programa Ramón y Cajal (RYC-2008-03387).

### Referencias

- [1] B. Delfort, G. Hillion, D. Le Pennec, C. Lendresse, FR2869613 (2005).
- [2] M. López Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 73 (2007) 317.
- [3] M.C.G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr, P. Maireles-Torres, Appl. Catal. A 334 (2008) 35.
- [4] C. Ngamcharussivichai, P. Totarar, K. Bunyakiat, Appl. Catal. A 341 (2008) 77.
- [5] Felix Ziegler, C. Annette Johnson, Cement and Concrete Research 31 (2001) 1327.

## MODELIZACIÓN DE REACTORES DE MEMBRANA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO DE ELEVADA PUREZA

*P. Marín, F.V. Díez, S. Ordóñez, Departamento de Ingeniería Química y TMA, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, C/Julián Clavería 8, 33006 Oviedo*

*@: marinpablo@uniovi.es*

### Introducción

Las necesidades de hidrógeno de elevada pureza han aumentado considerablemente en los últimos años debido a su empleo en pilas de combustible. La producción de hidrógeno a partir de materiales orgánicos (carbón, gas natural, biomasa) comprende la gasificación o reformado de la materia prima (mediante la que se transforma en una mezcla de  $H_2$  y  $CO$ ) seguida de la posterior reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS), en el que el  $CO$  reacciona con agua para producir más hidrógeno y  $CO_2$ . La reacción WGS es una reacción exotérmica reversible, limitada por el equilibrio. Por ello, se opera con dos lechos catalíticos y un enfriamiento intermedio: el primer lecho opera a alta temperatura (300-400°C) con catalizadores de  $Fe_3O_4/Cr_2O_3$ , mientras que el segundo lecho opera a menor temperatura (200-250°C) y con catalizadores de  $CuZnO/Al_2O_3$  que son mucho más activos [1]. Gracias al segundo lecho catalítico a baja temperatura y al empleo de un exceso importante de vapor de agua ( $CO/H_2O = 2-10$ ) se consigue desplazar el equilibrio y alcanzar altas conversiones. Sin embargo, la baja velocidad de reacción y los grandes volúmenes de gases a tratar obligan al empleo de grandes equipos con elevadas caídas de presión.

Los reactores de membrana son una alternativa muy atractiva para reacciones limitadas por el equilibrio como la reacción de WGS. En la Figura 1 se muestra un esquema de un reactor de membrana selectiva al hidrógeno. En este equipo el hidrógeno generado por la reacción es extraído del reactor a través de la membrana, desplazando el equilibrio de reacción, y eliminando la necesidad del uso de excesos de vapor de agua elevados. La pureza del hidrógeno que se obtiene depende de la selectividad de la membrana. Así, las membranas más prometedoras son las membranas de Pd, formadas por un soporte cerámico o metálico y una capa de Pd de un espesor muy fino (10-100  $\mu m$ ), que consiguen un hidrógeno de elevada pureza ( $> 99\%$ ) apto para el empleo en pilas de combustible sin necesidad de posteriores etapas de purificación [2]. La principal ventaja del uso de reactores de membrana para llevar a cabo la reacción de WGS se debe a que reacción y separación tienen lugar de forma integrada en un solo equipo y una sola etapa, eliminando la necesidad del uso de equipos de gran tamaño y de exceso de vapor de agua [3, 4].

### Metodología

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de un reactor de lecho fijo de membrana cilíndrica por medio de simulaciones. La membrana tiene 0.01 m diámetro interno, 0.003 m de espesor, y 0.6 m de longitud, y se encuentra recubierta de una fina capa de Pd (20  $\mu m$ ) por el lado de la carcasa. La membrana se considera solo permeable al hidrógeno, de forma que el flujo de permeado se modeliza por medio de la Ley de Richardson [5]. El lecho fijo catalítico situado en el interior de la membrana se modeliza empleando un modelo pseudo-homogéneo no isotérmico en 2D, que considera la variación de las propiedades tanto en la coordenada axial como radial. La existencia de importantes perfiles radiales de concentración y temperatura, debidos a la permeación de

hidrógeno y la transmisión de calor a través de la pared (importante debido al pequeño diámetro de reactor), hacen necesario el empleo de modelos en 2D. El catalizador empleado para las simulaciones consiste en un catalizador comercial de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , suministrado en forma de esferas, y cuya ecuación cinética en las condiciones del estudio es de tipo potencial [1]. La transferencia de materia interna a la partícula de catalizador se ha considerado en el modelo por medio de la introducción de los correspondientes factores de eficacia. Todas las propiedades físicas (densidad, capacidad calorífica, etc.) y de transporte (coeficientes de transferencia de materia y transmisión de energía) para el lecho catalítico se calculan usando correlaciones en función de la concentración y temperatura existentes en cada punto del lecho. Las desviaciones del reactor al comportamiento de flujo de tapón también se han considerado, por un lado mediante el empleo de coeficientes de dispersión para lechos de partículas, y por otro, mediante la introducción del balance de cantidad de movimiento que permite el cálculo de los perfiles de velocidad radiales, y así tener en cuenta por ejemplo la contribución de las canalizaciones de flujo en las cercanías de la pared debido a la disminución de la porosidad.

Las simulaciones llevadas a cabo con modelos detallados como el empleado en este trabajo permiten determinar el comportamiento del reactor de membrana de una forma muy exacta. Gracias a ello, se ha realizado un estudio de la influencia de las principales condiciones de operación, cuyo objetivo es determinar las condiciones óptimas, es decir aquellas que maximizan la conversión y la cantidad de hidrógeno permeada a través de la membrana. Así, se ha encontrado que una presión de la alimentación elevada favorece la permeación de hidrógeno a través de la membrana, así como una concentración elevada de hidrógeno y monóxido de carbono en la alimentación. Por otro lado, una temperatura de la alimentación elevada, no tiene un efecto tan negativo como en reactores convencionales, debido a que en el reactor de membrana el equilibrio de reacción se desplaza gracias a la permeación del hidrógeno. El efecto del caudal de la alimentación también se ha estudiado, ya que determina tanto la velocidad superficial como el tiempo espacial ( $GHSV$ ) en el reactor. Por tanto, es muy importante a la hora de acoplar los procesos de reacción y permeación.

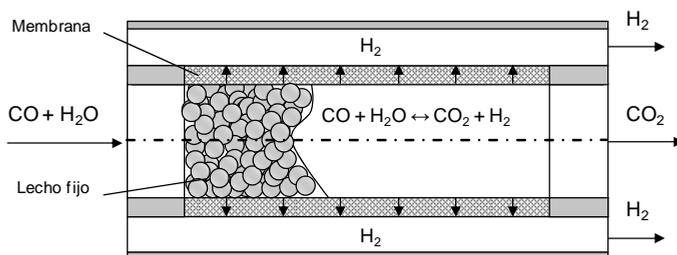


Figura 1.- Esquema de un reactor de membrana selectiva al hidrógeno para la reacción de WGS

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología, Programa Nacional de Investigación Aplicada (CIT-120000-2008-4).

#### Referencias

- [1] R.L. Keiski, O. Desponds, Y.F. Chang, G.A. Somorjai, *Applied Catalysis A: General* 101 (1993) 317-338.
- [2] Y.Z. Chen, Y.Z. Wang, H.Y. Xu, G.X. Xiong, *Applied Catalysis B-Environmental* 81 (2008) 283-294.
- [3] A. Basile, G. Chiappetta, S. Tosti, V. Violante, *Separation and Purification Technology* 25 (2001) 549-571.
- [4] G. Barbieri, A. Brunetti, G. Tricoli, E. Drioli, *Journal of Power Sources* 182 (2008) 160-167.
- [5] J. Huppmeier, M. Baune, J. Thoming, *Chemical Engineering Journal* 142 (2008) 225-238.

## ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES MODELO NSR PARA LA ELIMINACIÓN DE NO<sub>x</sub>. EFECTO DEL GRADO DE INTERACCION Pt-Ba

*U. Elizundia, R. López-Fonseca\*, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco  
Grupo de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental,  
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU.  
Aptdo. 644, E-48080 Bilbao. @: ruben.lopez@ehu.es*

### Introducción

La mayor eficiencia de los motores diesel y de gasolina de mezcla pobre con respecto a los estequiométricos permite importantes reducciones del consumo específico de combustible y en consecuencia de la emisión específica de CO<sub>2</sub>. Los catalizadores de almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub> (NO<sub>x</sub> storage and reduction, NSR) son actualmente la tecnología de mayor potencial para alcanzar los niveles legislados de emisión de NO<sub>x</sub>. La formulación de este tipo de catalizadores incluye un metal noble y un metal alcalinotérreo soportados. La operación es de naturaleza cíclica, y se basa en la retención de los NO<sub>x</sub> cuando el motor trabaja bajo regímenes de alimentación pobre. Antes de alcanzarse la saturación de los centros de adsorción, el catalizador es expuesto a periodos ricos (en especies reductoras), lo que induce la liberación de los NO<sub>x</sub> retenidos y su reducción a N<sub>2</sub>, recuperándose la capacidad de adsorción inicial del catalizador [1].

### Resultados

Se prepararon dos catalizadores variando el orden de incorporación de los precursores de las fases activas: PBA (primero el Ba) y BPA (primero el Pt), sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>BET</sub>=125 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). La estrategia de preparación, que incluyó tratamientos térmicos relativamente severos, condujo a la obtención de dos catalizadores Pt(1.3)-Ba(13.0)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con propiedades morfológicas y estructurales bien diferenciadas.

Se ha realizado un extensivo estudio de caracterización de los catalizadores, evaluándose: el contenido metálico (ICP-MS), el efecto de la carga de Ba en las propiedades texturales como la superficie exterior y la distribución de diámetro de poro, la naturaleza de las fases activas, tamaños de cristal y dispersión metálica (adsorción química de H<sub>2</sub> y difracción de rayos X), la distribución superficial de la fase de Ba (espectroscopía IR), la estabilidad de las especies NO<sub>x</sub> adsorbidas (TG-MS) y la micro-distribución de las fases y los tamaños de partícula (microscopía STEM). Este estudio ha permitido concluir que la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> original se encuentra prácticamente cubierta por la fase de Ba, la cuál, a pesar de encontrarse relativamente bien dispersa, contribuye al taponamiento de poros y en consecuencia a la reducción de la superficie exterior y del volumen de poro. La contribución de la fase BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, potencialmente desactivante, resulto similar para ambos catalizadores. En cambio, el catalizador obtenido tras incorporar primero el Pt (BPA) presentó mayores tamaños de partícula de Pt. Asimismo, en este catalizador, la superficie exterior de Pt se redujo notablemente debido al recubrimiento y a los fenómenos de taponamiento de poros por la fase de Ba. En consecuencia, aunque ambas fases coexisten sobre el mismo soporte en ambos catalizadores, el grado de interacción Pt-Ba [2] en la muestra BPA resultó menor y mayoritariamente relegada a posiciones no superficiales.

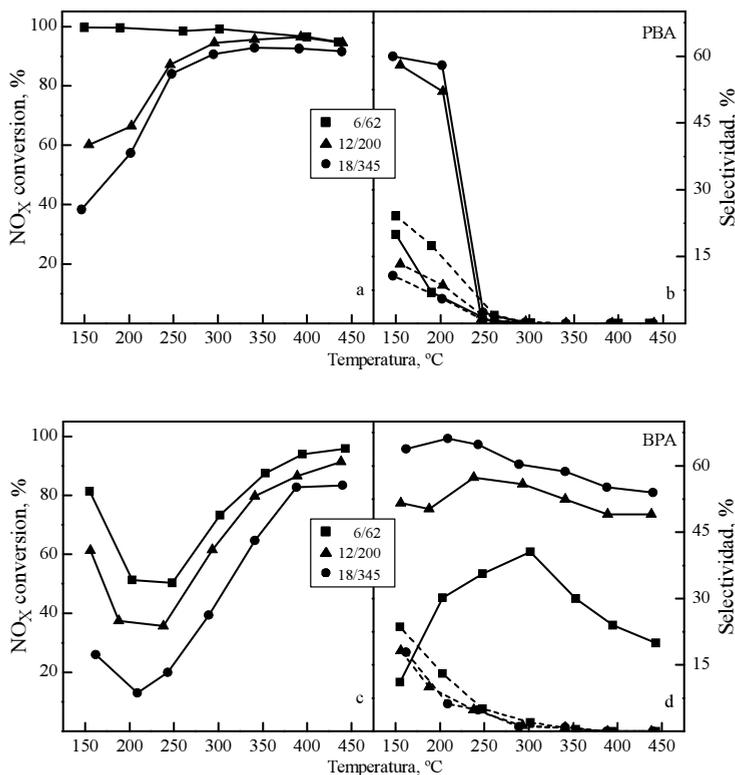


Figura 1.- Eliminación de NO<sub>x</sub> con H<sub>2</sub> como agente reductor y selectividades a NH<sub>3</sub> (continua) y N<sub>2</sub>O (discontinua) en función de la temperatura y longitud de ciclo ( $t_{rico}/t_{pobra}$ ) para los catalizadores PBA (arriba) y BPA (abajo).

Los ensayos de actividad y selectividad consistieron en el cambio periódico entre las mezcla gaseosas pobre (300 ppm NO, 8,0%CO<sub>2</sub>, 8,0%H<sub>2</sub>O, 5,0%O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) y rica (325 ppm NO, 8,4%CO<sub>2</sub>, 8,4%H<sub>2</sub>O, 2,0%H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) alimentadas. Los ensayos se desarrollaron para varias temperaturas y longitudes de ciclo, con una velocidad espacial de 60000 h<sup>-1</sup>.

Los resultados, Figura 1, fueron indicativos del notable efecto de la longitud de ciclo empleada en las prestaciones del catalizador, tanto en términos de actividad como de selectividad a N<sub>2</sub>. Su optimización en función de la temperatura alcanzada en el catalizador puede permitir operar consiguiéndose la eliminación total de NO<sub>x</sub> con selectividad prácticamente total a N<sub>2</sub>. Asimismo, el grado de interacción Pt-Ba conseguido durante la preparación de este tipo de catalizadores puede condicionar su funcionamiento.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco (BF105.258), a la UPV/EHU (CIC07/67-IT-450-07), a la Diputación Foral de Bizkaia (DIPE 07/11) y al Ministerio de Ciencia y Tecnología (CTQ2006-15079) su ayuda económica.

#### Referencias

- [1] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, J.E. Parks II, *Catal. Rev.* 46, 163 (2004)
- [2] U. Elizundia, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, *Top. Catal.* 42-43, 37 (2007)

## COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE FOSFATOS DE VANADIO-ALUMINIO EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE TOLUENO, EN FASE GASEOSA

*F.M. Bautista<sup>@</sup>, M.T. Siles, J.M. Campelo, D. Luna y J.M. Marinas, Dpto. Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales. Edificio Marie Curie, 14014 Córdoba.  
<sup>@</sup>:qo1baruf@uco.es*

### Introducción

El presente trabajo forma parte de una investigación relacionada con el estudio de nuevos sistemas, a base de vanadio, y su aplicabilidad como catalizadores en reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos aromáticos. Concretamente, se muestra el estudio del comportamiento catalítico en la oxidación de tolueno (Tol), en fase gaseosa, de sistemas con fósforo, vanadio y aluminio con diferentes composiciones y tratamientos térmicos. Previamente, se ha determinado la estructura de tales sistemas así como sus propiedades texturales y ácido-básicos o redox [1,2].

### Experimental

Los sistemas se sintetizaron por precipitación tal como se ha descrito previamente [1,2]. Los denominados como AIVPO-I, AIVPO-II y AIVPO-III (donde I, II y III indican las diferentes relaciones molares Al/V, Tabla 1) se prepararon a partir de las cantidades adecuadas de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , reducido con una disolución acuosa de ácido oxálico,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%, en peso), mientras que para el indicado como AIVPO se utilizó  $\text{VOCl}_3$  como fuente de vanadio. Como referencia se preparó un sistema VPO, empleando  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Los sólidos se calcinaron, en aire, a  $450 \pm \text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$  durante 3h. La reacción de tolueno se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo a presión atmosférica [3]. El análisis de productos se realizó en línea por CG con dos detectores, FID y TCD, en paralelo. Las condiciones de reacción fueron:  $T = 310\text{-}370^\circ\text{C}$ ,  $F_{\text{Tol}} = 0.6 \text{ mL/h}$ ;  $W/F = 0.19 \text{ h}$ ;  $F_{\text{O}_2}$  y  $F_{\text{He}}$ , 30 y 80 mL/min, respectivamente. La identificación de los productos se realizó por CG-EM. Los valores de conversión (X) y selectividad (S) se expresan en % molar en base al número de átomos de carbono. En todos los experimentos el balance de carbono fue  $100 \pm 5\%$ .

### Resultados y Discusión

Con todos los sólidos los principales productos de reacción fueron, benzaldehído (BzA), ácido benzóico (AcBz), anhídrido ftálico (AF) y productos de acoplamiento oxidativo (CA), tales como metildifenilmetanos y metildifenilmetanonas.  $\text{CO}_2$  así como AF solo son detectados en los sistemas más activos y a las temperaturas de reacción más elevadas. En general, un aumento de la temperatura de reacción supone un aumento en la conversión y una disminución en la selectividad a BzA y CA y un aumento en la de AcBz y AF. Destaca los valores de conversión y selectividad a los productos deseados, BzA+AcBz, obtenidos a  $350^\circ\text{C}$  con el sistema AIVPO-I-450, Tabla 1, comparables a los descritos para sistemas de vanadio soportado [4]. El análisis de los valores de conversión y selectividad obtenidos en el intervalo de temperaturas estudiado, que es análogo al que se puede hacer en base a los datos mostrados en la Tabla 1 correspondientes a  $350^\circ\text{C}$ , pone de manifiesto que los sistemas ternarios son más activos y selectivos a los productos deseados que el sistema VPO.

Asimismo, la actividad depende de la relación Al/V y de la sal de vanadio de partida. Así, el sistema con más aluminio (o menos vanadio) es el más activo junto al obtenido a partir de  $\text{VOCl}_3$ . De hecho, son los únicos que muestran actividad a la temperatura de reacción inferior ensayada y los que exhiben los mayores valores de conversión. Un incremento en la temperatura de calcinación supone sistemas menos activos. Por otra parte, no existen diferencias apreciables en los valores de selectividad a BzA+AcBz que exhiben los sistemas más activos, mostrando un valor alrededor del 55% a 350°C, mientras que los menos activos (1-2%) presentan valores más elevados y, sólo, a BzA.

A su vez, los sistemas que exhiben los mejores comportamientos catalíticos son los que poseen los mayores valores de área superficial, Tabla 1, los que mayor carácter amorfo presentan y los más activos en la conversión de 2-propanol, Tabla 1, así como los que tienen más tendencia a reducirse de acuerdo a los resultados previamente obtenidos [1-3]. En cambio, los sistemas que presentan áreas superficiales muy bajas (no porosos) y fases más cristalinas y desarrolladas de fosfato de aluminio y  $\beta$ -fosfato de vanadilo [1-2] son los menos activos. Análoga tendencia se ha obtenido, previamente, en la oxidación selectiva de o-xileno [3].

Tabla 1. Composición química superficial; área superficial; conversión de 2-propanol a 230°C [2]; datos de la oxidación de tolueno a 350°C,

Catalizador	Al/V <sub>EDAX</sub> (% molar)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	X <sub>propanol</sub> (% molar)	X <sub>Tol</sub> (% molar)	S <sub>BzA+AcBz</sub>
AIVPO-450	1.18	10.8	6	5	15+43
AIVPO-550	1.29	2.9	3	4	36+26
AIVPO-I-450	2.55	17.7	22	25	15+36
AIVPO-I-550	2.09	2.7	3	2	39+0
AIVPO-II-450	1.01	4.3	7	3	52+0
AIVPO-II-550	0.99	1.0	<1	3	-
AIVPO-III-450	0.40	1.9	2	2	66+0
AIVPO-III-550	0.33	1.5	<1	<1	100+0
VPO- 450	-	1.9	<1	1	83+0
VPO-550	-	< 1.0	<1	<1	63+0

### Agradecimientos

Subvencionado por el Ministerio de Educación y Ciencia y fondos FEDER (Proyectos CTQ2007-65754 y CTQ2008-01330) y por la Junta de Andalucía (Proyectos FQM-191 y PO7-FQM-2695).

### Referencias

- [1] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130, 803 (2000).
- [2] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles, *Catal. Today.* 78, 269 (2003).
- [3] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas, M.T. Siles, *Chem. Eng. J.* 120, 3 (2006).
- [4] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas, *Catal. Today.* 128, 183 (2007).



## Resultados y discusión

Las actividades catalíticas de los materiales mesoporosos ácidos en la reacción de ciclación del ( $\pm$ ) citronelal se resumen en la Tabla 1. Como se puede ver, los materiales Starbon® poseen elevadas actividades catalítica y selectividades al ( $\pm$ )-isopulegol en comparación con materiales mesoporosos Al-MCM-41 y Al-SBA-15 que poseen selectividades inferiores al ( $\pm$ )-isopulegol en la reacción. Por otra parte, es de destacar que los Ga-MCM-41, que poseen una baja acidez en comparación con los otros materiales, son altamente selectivos al proceso de ciclación. Un aumento de la acidez en los materiales generalmente viene acompañado de una disminución de la selectividad al isopulegol y a la aparición de otro tipo de compuestos entre los que se incluyen los acetales del citronelal, citronelol y pequeñas cantidades de mentoles.

Tabla 1. Actividad catalítica de los diferentes materiales mesoporosos ácidos en la reacción de ciclación del ( $\pm$ ) citronelal asistida por microondas.

Catalizador	Acidez PY a 300°C ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{cat.}$ )	Conversión (%molar)	Selectividad isopulegol (% molar)	Selectividad otros <sup>a</sup> (% molar)
Al-MCM-41(15)	193	>90	65	35
Ga-MCM-41(15)	38	79	89	11
Al-SBA-15(15)	230	>95	60	40
Starbon-SO <sub>3</sub> H	205	>99	77	23
Starbon-COOH	165	>99	85	15

Condiciones de reacción: 10 mmol ( $\pm$ )-citronelal, 3 mL tolueno, 0,1 g cat., 80w, 15 minutos en microondas.<sup>a</sup> Se han detectado acetales del citronelal, citronelol y pequeñas cantidades de mentoles como productos de reacción.

## Conclusiones

La ciclación del citronelal se ha llevado a cabo utilizando varios sólidos ácidos. Los materiales Starbon® poseen elevadas actividades y selectividades al isopulegol comparado con materiales mesoporosos ácidos Al-MCM-41 y Al-SBA-15, mientras que los materiales Ga-MCM-41 son menos activos pero altamente selectivos al proceso de ciclación.

## Agradecimientos

Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTQ 2007-65754-PPQ), Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ 2008-01330/BQU), fondos FEDER y Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (FQM 0162).

## Referencias

- [1] C. Milone, A. Perri, A. Pistone, G. Neri, S. Galvagno *Appl. Catal. A* 233, 151 (2002).
- [2] A. Corma, M. Renz, *Chem. Commun.* 550 (2004).
- [3] K.A. Da Silva, P.A. Robles-Dutenhefner, E.M.B. Sousa, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *Catal. Commun.* 5, 425 (2004).
- [4] S.M. Coman, P. Patil, S. Wuttke, E. Kemnitz, *Chem. Commun.* 460 (2009).
- [5] R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Microporous Mesoporous Mater.* 84, 11 (2005).
- [6] M.J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Appl. Catal. A* 349, 148 (2008).
- [7] V. Budarin, J.H. Clark, R. Luque, D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.* 634 (2007).

## INFLUENCIA DEL pH EN LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE 4-CLOROFENOL.

*M. Muñoz, E. Díaz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodríguez*

*Sec. Ing. Química, Fac. Ciencias UAM. Ctra. de Colmenar km 15. 28049 Madrid.  
@ macarena.munoz@uam.es*

### Introducción

Los organoclorados son contaminantes muy estables y difícilmente biodegradables. Aunque se han hecho esfuerzos en la búsqueda de alternativas para su sustitución, actualmente se continúan utilizando en numerosos procesos, por lo que se han establecido políticas de minimización y control rigurosas en cuanto a su uso y vertido. La hidrodechloración catalítica se presenta como una tecnología prometedora para el tratamiento de este tipo de compuestos debido a las múltiples ventajas que ofrece frente a otros métodos de eliminación: es efectiva para dechlorar una amplia variedad de compuestos, emplea condiciones de presión y temperatura suaves y requiere instalaciones sencillas. Estas características la hacen atractiva desde el punto de vista ambiental y económico.

Los catalizadores que se emplean en hidrodechloración catalítica son, principalmente, metales preciosos como paladio, platino o rodio soportados sobre carbón activo, alúmina o sílice. En función de las condiciones de operación se ha comprobado que la actividad de los catalizadores se ve afectada por el HCl generado durante la reacción. Una alternativa propuesta por diversos autores es adicionar una base al medio de reacción para neutralizar el HCl producido (Yuan y Keane, 2004; Ukisu *et al.*, 2003, Sun *et al.*, 2007). No obstante, en estos trabajos se han utilizado condiciones muy alejadas de las habituales en el tratamiento de aguas residuales.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la influencia del pH en la hidrodechloración catalítica de 4-clorofenol presente en una corriente acuosa en las concentraciones en las que este contaminante aparece habitualmente en los efluentes industriales.

### Experimentación

Los ensayos de actividad se realizaron en un reactor tipo cesta agitado de 0,16 L (Autoclave Engineers), que opera en continuo tanto para la fase líquida como para el hidrógeno. El catalizador utilizado (0,5 wt % Pd/CA) es comercializado por la empresa Engelhard S.r.l.. La concentración de catalizador, tamizado entre 1-2mm, fue en todos los ensayos de 3,1 g/L.

Todas las reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica manteniendo una temperatura de 30 °C y una velocidad de agitación de 600 rpm. Los caudales de H<sub>2</sub> y de la disolución de 4-clorofenol tratada (100 mg/L) fueron de 50 mLN/min y 2 mL/min, respectivamente. En los ensayos realizados a pH básico, la disolución de 4-clorofenol se preparó en medio tamponado, utilizando el sistema Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> para obtener valores estables de pH de 8 y 10.

Los compuestos implicados en la reacción se cuantificaron mediante análisis por cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID) y cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).

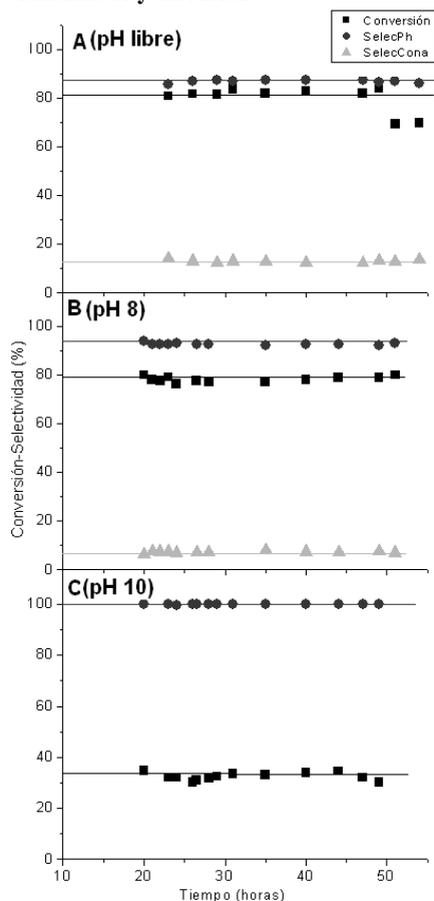
**Resultados y discusión**


Figura 1.- Conversión de 4-clorofenol (■), y selectividades hacia fenol (●) y ciclohexanona (▲) a pH libre (A), pH 8 (B) y pH 10 (C).

De acuerdo con estos resultados, la eficacia del proceso de HDC en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con 4-clorofenol se ve favorecida empleando un medio neutro o ácido, ya que en estas condiciones el catalizador alcanza la máxima actividad resultando además estable.

**Agradecimientos**

Los autores agradecen la ayuda recibida de la Comunidad de Madrid a través del proyecto REMTAVARES S-0505/AMB-0395.

**Referencias**

- [1] Ukisu, Y., Kameoka, S., Miyadera, T., *Catalytic Dechlorination of Aromatic Chlorides with Noble-Metal Catalysts Under Mild Condition: Approach to Practical Use*, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 27, pp. 97-104 (2003).
- [2] Yuan, G., Keane, M., *Role of Base Addition in the Liquid Phase Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/C*, Journal Catalysis, Vol. 225, pp. 510-522 (2004).
- [3] Sun, Z., Takahashi, F., Odaka, Yu, Fukushi, K., *Effects of Potassium Alkalis and Sodium Alkalis on the Dechlorination of o-chlorophenol in Supercritical Water*, Chemosphere, Vol. 66, pp. 151-157 (2007).

## OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CARBONILLA SOBRE OXIDOS MIXTOS DE Ce-Zr. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES DE MEDIDA

*Zouhair Boukha, Loubna Fitian, María Pilar Yeste, Ginesa Blanco, José M. Pintado, Serafin Bernal*

*Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro. E-11510 Puerto Real (Cádiz). Spain. E-mail: serafin.bernal@uca.es. Fax: +34-956-016288*

### Introducción

En la estrategia de depuración de los gases de escape producidos por motores alimentados con gasóleo es fundamental la eliminación de la carbonilla (“soot”). Su oxidación catalítica es una de las alternativas con mejor viabilidad; en consecuencia, se han realizado numerosos estudios sobre el tema (1,2). Un objetivo fundamental de estos estudios es la identificación de materiales que presenten buena conversión a la temperatura de los gases de escape (3). El óxido de cerio y óxidos mixtos relacionados constituyen una buena opción (1-4). La aproximación seguida en el ensayo de estos catalizadores consiste en mezclar físicamente carbonilla y catalizador, estudiándose su combustión en flujo de aire. Habitualmente, los estudios se realizan en una termobalanza, o mediante un dispositivo de TPO acoplado a un espectrómetro de masas (3,4). Aunque se han utilizado diversos parámetros para la comparación de actividades, es frecuente el empleo de la temperatura a la que la velocidad de oxidación de la carbonilla es máxima ( $T_{max}$ ). La simplicidad del procedimiento hace, sin embargo, que se planteen dudas acerca de la influencia que pueden ejercer las condiciones de medida sobre  $T_{max}$ . En esta comunicación se presentan los resultados de un estudio realizado sobre dos óxidos mixtos de Ce-Zr con distinta superficie específica. Como etapa preliminar, se ha evaluado la influencia que ejercen las condiciones experimentales de registro sobre  $T_{max}$ .

### Experimental

Se han utilizado dos muestras de  $Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$  donadas por Grace Davison. Una de ellas, que denominaremos CZ-AS ( $S_{BET} = 71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), se preparó por calcinación a 773 K (2h), y la otra, CZ-BS ( $S_{BET} = 19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), mediante envejecimiento térmico de la CZ-AS a 1173 K (2h). La carbonilla utilizada fue Printex U ( $S_{BET} = 81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), de Degussa. Con el fin de conseguir un buen contacto catalizador-carbonilla (“tight contact”), la mezcla física de ambos se molió cuidadosamente en un mortero de ágata. Además de las medidas de fisisorción de  $N_2$  at 77 K, las muestras se caracterizaron mediante DRX, TPR-EM, y OSC “ultimate” a diversas temperaturas comprendidas entre 473 K y 1173 K. Los ensayos de actividad se realizaron en una termobalanza TA, modelo Q-600, utilizándose un flujo de aire de  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , y una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Los productos gaseosos de la combustión se analizaron en experimentos paralelos TPO-EM.

### Resultados y Discusión

Con el fin de evaluar la influencia de las condiciones de medida sobre  $T_{max}$ , se estudió el efecto de la variación de: a) la masa de carbonilla, a relación ( $m_o/m_c$ ) constante; y b) la relación

( $m_o/m_c$ ), a masa de carbonilla constante. Estos ensayos se realizaron sobre los dos catalizadores investigados, CZ-AS y CZ-BS.

Son varias las conclusiones que cabe destacar de nuestro estudio. En primer lugar, los ensayos de tipo a realizados sobre CZ-AS pusieron de manifiesto la necesidad de controlar la masa de carbonilla, a ( $m_o/m_c$ ) = 9. En concreto, se comprobó que para mezclas con 2 mg, o más, de carbonilla se producían fenómenos muy fuertes de sobrecalentamiento de la muestra, con la consiguiente pérdida de control químico en el proceso. Este efecto fue significativamente menor en la muestra CZ-BS.

La Figura 1 resume el estudio de tipo b realizado sobre CZ-BS. En ella se representa  $T_{max}$  frente a un parámetro directamente relacionado con ( $m_o/m_c$ ), como es la relación entre las superficies de óxido y carbonilla ( $S_o/S_c$ ) en la mezcla preparada. Este parámetro alternativo se calcula a partir de las masas utilizadas, y de las respectivas superficies específicas del óxido y la carbonilla. Como puede observarse, para relaciones ( $S_o/S_c$ ) < 4, es decir, para relaciones ( $m_o/m_c$ ) < 17, la  $T_{max}$  se ve sensiblemente afectada por la relación de óxido a carbonilla, disminuyendo a medida que aumenta dicha relación. Para asegurar un buen contacto, por tanto, la superficie del catalizador debe ser al menos cuatro veces mayor que la de carbonilla en la mezcla preparada.

De acuerdo con estos datos, la comparación entre las muestras CZ-AS y CZ-BS ha podido realizarse sobre la base de resultados obtenidos en condiciones que aseguran un buen contacto óxido-carbonilla, y evitan efectos de sobrecalentamiento, Tabla 1. Como puede observarse, la muestra CZ-AS presenta mayor actividad. El posible origen de esta diferencia se analiza sobre la base de los datos de caracterización estructural y química disponibles para ambas.

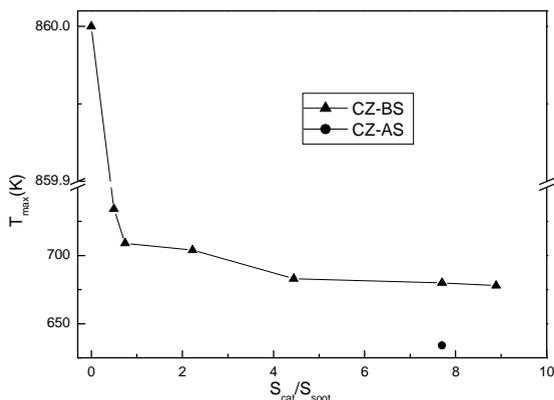


Figura 1. Influencia de la relación  $S_o/S_c$  sobre la actividad del catalizador CZ-BS, medida a través de  $T_{max}$

Tabla 1. Estudio comparativo de la actividad mostrada por los dos óxidos CZ en condiciones experimentales que aseguran la ausencia de artefactos experimentales significativos

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$m_o/m_c$ (g/g)	$S_o/S_c$ ( $m^2/m^2$ )	$T_{max}$ (K)
CZ-BS	19	32/1	7,70	680
CZ-AS	71	9/1	7,70	634

**Agradecimientos** Este trabajo ha sido financiado por MICINN/FEDER-EU (Proyecto: MAT2008/00889-NAN), y la Junta de Andalucía (Proyecto FQM-262; Grupo FQM-110). L. F and Z. B agradecen sus respectivas becas MAEC-AECI.

## Referencias

- [1] E. Aneggi, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Catal. Today. 136, 3 (2008)
- [2] B. M. Reddy, P. Bharali, G. Thirumurthulu, P. Saikia, L. Katta and S. Park, Catal. Lett. 123, 327 (2008)
- [3] E. Aneggi, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Catal. Today. 114, 40 (2006)
- [4] Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, J. Mol. Cat. A. 300, 103 (2009)

## CRECIMIENTO DE CAPAS DE NANOTUBOS DE CARBÓN SOBRE MALLAS METÁLICAS MEDIANTE CCVD. INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE ACTIVACIÓN.

*V. Martínez-Hansen<sup>a</sup>, N. Latorre<sup>a</sup>, C. Royo<sup>a</sup>, E. Romeo<sup>a</sup>, E. García-Bordeje<sup>b</sup>, A. Monzón<sup>a,\*</sup>*  
*<sup>a</sup>Instituto de Nanociencia de Aragón, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza*  
*<sup>b</sup>Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.), C/Miguel Luesma Castán 4, 50015 Zaragoza, España*  
*\*Teléfono: +34976761157, Fax: +34976762142, @: amonzon@unizar.es*

### Introducción

Como alternativa a los reactores habitualmente utilizados en las reacciones catalíticas multifásicas, se propone el desarrollo de reactores catalíticos estructurados basados en soportes metálicos [1-3]. Para ello, se hace crecer “in situ” una capa de nanotubos (NTCs) y nanofibras de carbono (NFCs) sobre la superficie de dichos materiales, creando un soporte catalítico, y cuyas propiedades son optimizadas mediante el pretratamiento y activación del soporte metálico. En este trabajo se estudia el efecto de diversas etapas de activación y tratamiento superficial de mallas metálicas sobre las características de los materiales nanocarbonosos (MNCs) producidos.

### Resultados y Discusión

Mediante deposición química catalítica en fase vapor (CCVD) de etano en termobalanza, se hace crecer una capa de MNC (NTCs y NFCs) directamente sobre la superficie exterior de los hilos de mallas de acero (AISI 304, Filtra ®), con luz de 0.111 mm y diámetro de hilo de 0.063 mm. Los MNCs obtenidos se han caracterizado mediante SEM, TEM, espectroscopía RAMAN, XPS y TPO. Con objeto de optimizar las propiedades de la capa de MNC obtenida, se ha estudiado el efecto de las etapas de activación y pretratamiento de la superficie metálica. Así, se ha estudiado el efecto del ataque ácido, (HCl-37%, T<sup>a</sup> ambiente, 30 minutos), sobre la reactividad de la malla metálica en comparación con un ensayo sin pretratamiento ácido, tomado como estándar, Tabla 1. Se ha observado que en ausencia de pretratamiento ácido se obtiene una distribución de producto poco homogénea, Figura 1-B, así como una menor cantidad de MNCs que en el ensayo estándar (Figura 2). Observaciones mediante SEM indican que el aumento de la reactividad se debe a un aumento notorio de la rugosidad superficial.

Tabla 1. Condiciones de operación para las diferentes etapas del tratamiento estándar.

Etapas	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Caudal (Nml/min.)
Oxidación	800	60	100 aire/100 N <sub>2</sub>
Reducción	700	60	100 H <sub>2</sub> /100 N <sub>2</sub>
Reacción	800	30	100 H <sub>2</sub> /100 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /100 N <sub>2</sub>

Así mismo, se ha estudiado también la influencia de las etapas de oxidación y reducción sobre la cantidad y tipo de producto obtenido, Figura 2, obteniéndose la mayor productividad de MNC cuando se siguen todas las etapas: pretratamiento ácido, oxidación y reducción.

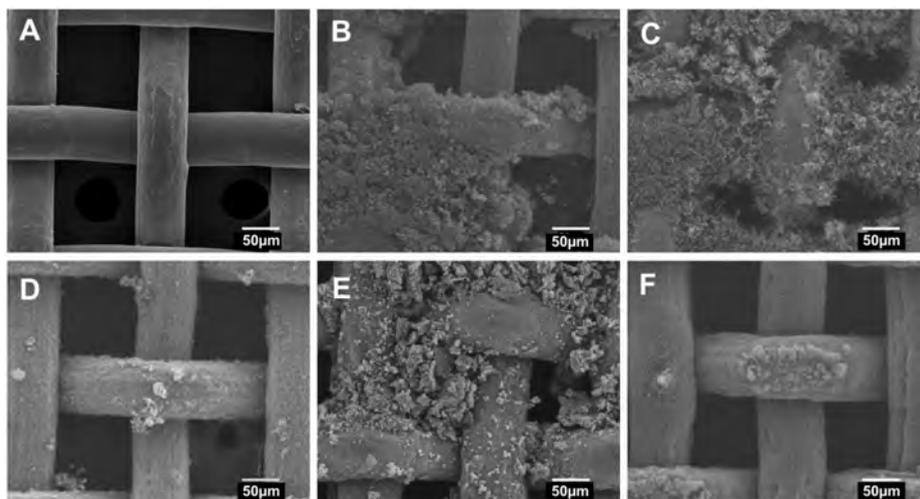


Figura 1.- Imágenes SEM de la malla: A) sin tratar; B) oxidación – reducción – reacción; C) pretratamiento – reacción, D) pretratamiento – reducción – reacción; E) pretratamiento – oxidación – reacción y F) pretratamiento – oxidación – reducción – reacción.

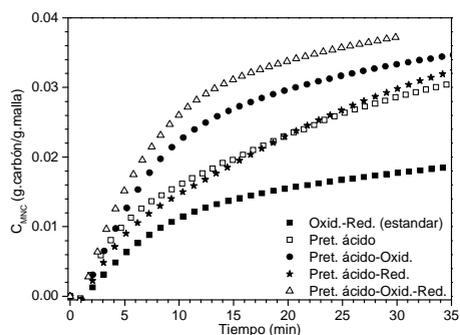


Figura 2.- Influencia de los etapas de activación sobre la cantidad de MNC formado sobre el soporte metálico.

Por otra parte, en la Figura 1 se observa que en este caso se forma una capa de MNC regularmente distribuida sobre toda la malla, el cual es el objetivo buscado en el desarrollo de estos reactores.

Por tanto, tras el tratamiento ácido, son necesarias tanto la oxidación, como la reducción posterior.

La oxidación provoca la segregación de nanopartículas de óxido de Fe hacia la superficie exterior de las fibras metálicas, las cuales tras la reducción, actúan como catalizador de la reacción de CCVD para crecimiento de MNC. En ausencia las etapas de oxidación y/o reducción, el material carbonoso no se distribuye homogéneamente sobre

la superficie, y aparecen cúmulos locales de carbón amorfo, lo que indica una mala redistribución de las nanopartículas de óxido de Fe. En definitiva, tras una optimización de las condiciones de activación-pretratamiento es posible obtener una capa homogénea de MNC sobre toda la superficie de un monolito construido de malla de acero.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero de MICINN (España)-FEDER, Proyecto CTQ 2007-62545/PPQ.

## Referencias

- [1] G. Kolb, V. Hessel; *Chem. Eng. J.*, 98, 1 (2004).
- [2] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck; *Appl. Catal. A-General*, 253, 337 (2003).
- [3] M.A. Ulla, A. Valera, T. Ubieto, N. Latorre, E. Romeo, V.G. Milt, A. Monzón; *Catal. Today*, 7, 133–135 (2008).

## REFORMADO CATALÍTICO CON VAPOR DE AGUA DE UNA FRACCIÓN ACUOSA DE BIO-OIL SIMULADA

*F. Bimbela, D. Chen\*, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo,  
Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón  
(I3A), Universidad de Zaragoza, María de Luna 3, 50018 Zaragoza, España*

*\*: Department of Chemical Engineering, NTNU (Trondheim, Noruega)*

*@: [luciag@unizar.es](mailto:luciag@unizar.es)*

### Introducción

El reformado catalítico de los líquidos de pirólisis de biomasa (bio-oil) o sus fracciones, en particular la fracción acuosa, constituye una interesante alternativa para producir un gas de síntesis con un alto contenido en hidrógeno [1]. Los catalizadores habitualmente usados en el proceso son de dos tipos: basados en metales nobles y basados en níquel. Estos últimos presentan adecuados niveles de actividad y selectividad a hidrógeno con un coste de producción mucho más asequible, aunque presentan el inconveniente de su desactivación, principalmente causada por deposición de coque. Dada la complejidad de la composición de la fracción acuosa del bio-oil, numerosos autores han empleado compuestos modelo con objeto de poder estudiar el comportamiento de los catalizadores en el proceso [2]. La fracción acuosa del bio-oil es una mezcla compleja de diversos compuestos, entre los cuales destacan los ácidos carboxílicos, las cetonas y aldehídos y los alcoholes, así como otros compuestos minoritarios como azúcares y otros oligómeros de bajo peso molecular [3-4]. En el presente trabajo se ha estudiado el reformado catalítico con vapor de agua de una mezcla simulada de la fracción acuosa del bio-oil con catalizadores de Ni/Al coprecipitados preparados mediante dos métodos distintos: Método A, coprecipitación con incremento del pH [2], y Método B, coprecipitación a pH constante [5]. Los catalizadores preparados por el método B han sido además modificados con magnesio y magnesio-cobre.

### Experimental

Los catalizadores estudiados son cuatro: dos han sido preparados por el método A y otros dos por el método B. Los catalizadores del método A tienen distinto porcentaje atómico relativo de Ni (definido como  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Al})$ ) 28 y 33 % Ni. Los catalizadores del método B, denominados 0 y 5 % Cu, tienen fijado el contenido de Ni en un 28 % p/p y han sido modificados con Mg para ajustar la relación molar  $x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cu}+\text{Ni}+\text{Mg})$  en un valor de 0,25 y poder así conseguir estructuras de hidrotalcita puras en el precursor hidratado [5]. Uno de estos catalizadores ha sido además modificado con un 5 % p/p de Cu con objeto de mejorar su estabilidad. La activación de los catalizadores se realiza a 650 °C in-situ en la instalación experimental con hidrógeno diluido ( $\text{H}_2:\text{N}_2$  1:10 vol.). Los tiempos de reducción empleados son 1 hora en el caso de las catalizadores del método A y de 10 horas en los preparados con el método B. Los precursores calcinados de estos catalizadores han sido caracterizados mediante diversas técnicas: análisis elemental por espectrometría de emisión óptica mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), análisis por difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), adsorción de  $\text{N}_2$ , quimisorción de  $\text{H}_2$  y microscopía electrónica de barrido (SEM).

La instalación experimental utilizada para llevar a cabo los experimentos de reformado consta de un reactor de cuarzo operando en lecho fijo a presión atmosférica [2]. El lecho está constituido por una mezcla de arena (utilizada como relleno) y catalizador. La mezcla simulada de la fracción acuosa se ha preparado a partir de compuestos mayoritarios presentes en la fracción acuosa con los que se ha experimentado por separado anteriormente [2,6]. Esta mezcla simulada se preparó en disolución acuosa con una composición del 17 % de acetol (hidroxiacetona), 11 % de ácido acético y 3 % de butanol (p/p). La disolución resultante tiene una relación molar agua a carbono igual a 5,58. Los experimentos se han llevado a cabo a 650 °C y se han estudiado dos valores de velocidad espacial,  $G_{C1}HSV$ : 28500 y 57000  $h^{-1}$ . Este parámetro permite comparar alimentaciones complejas de compuestos orgánicos con distinto número de átomos de carbono.  $G_{C1}HSV$  se define como el volumen de especies C1-equivalentes en la alimentación en condiciones normales por unidad de volumen de catalizador (incluyendo la fracción hueca) por hora.

## Resultados y conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir que el reformado catalítico con vapor de agua de la mezcla simulada a 650 °C no muestra un descenso significativo en el rendimiento a hidrógeno cuando se emplean los catalizadores 28 % Ni, 0 y 5 % Cu. Todos ellos permiten alcanzar rendimientos a  $H_2$  y  $CO_2$  cercanos al equilibrio termodinámico para las velocidades espaciales estudiadas. Sin embargo, el catalizador del 33 % Ni muestra un progresivo descenso en el valor de los rendimientos a  $H_2$  y  $CO_2$  con el tiempo desde los primeros instantes de la reacción con la velocidad espacial más alta ensayada. En cuanto a los rendimientos a CO, todos los catalizadores muestran valores próximos al equilibrio, si bien los rendimientos obtenidos con el catalizador del 33 % son mayores. Los rendimientos a  $CH_4$  y  $C_2$ 's son igualmente superiores en el caso de este catalizador, incrementándose gradualmente con el tiempo de reacción. Para los restantes catalizadores, los rendimientos a  $CH_4$  y  $C_2$ 's son bajos y su incremento con el tiempo de reacción es mucho más lento. Todo esto indica una menor estabilidad del catalizador del 33 % Ni. Asimismo, el carbono convertido a gases en el caso del catalizador 33 % Ni es menor, encontrándose valores globales en torno al 85 % para una  $G_{C1}HSV = 28500 h^{-1}$  y en torno al 75 % para una  $G_{C1}HSV = 57000 h^{-1}$ . Los catalizadores 28 % Ni, 0 y 5 % Cu permiten alcanzar conversiones de carbono a gases superiores al 90 %, incluso en las condiciones de velocidad espacial más severas. La mayor estabilidad del catalizador del 28 % Ni frente a la del 33 % Ni ya había sido observada con anterioridad en el reformado catalítico con vapor de agua de los compuestos modelo por separado [2,6].

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) (Proyecto CTQ2007-62841), así como por la beca FPI concedida por el MEC a Fernando Bimbela (ref. num.: BES-2005-7931).

## Referencias

- [1] L. García, R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Appl. Catal. A: Gen.* 201, 225 (2000).
- [2] F. Bimbela, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79, 112 (2007).
- [3] J. Piskorz, D.S. Scott, D. Radlein, *ACS Symp. Ser.* 376, 167 (1988).
- [4] A. Oasmaa, D. Meier, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73, 323 (2005).
- [5] Z. Yu, D. Chen, M. Ronning, T. Vrålstad, E. Ochoa-Fernández, A. Holmen, *Appl. Catal. A: Gen.* 338, 136 (2008).
- [6] F. Bimbela, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, in press, doi:10.1016/j.jaap.2008.11.033, (2009).

## REFORMADO DE ÁCIDO ACÉTICO EN LECHO FLUIDIZADO CON CATALIZADORES IMPREGNADOS DE NIQUEL- ALUMINIO MODIFICADOS CON CALCIO

*J.A. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. García,\* , J. Arauzo, Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, c/ María de Luna 3, 50018 Zaragoza. luciag@unizar.es*

### Introducción

Actualmente se están desarrollando nuevas tecnologías para poder utilizar el hidrógeno como vector energético ya que es un combustible limpio que no genera contaminantes. Pero la producción de hidrógeno se lleva a cabo a partir de fuentes fósiles como son el gas natural, las naftas o el carbón, que generan un incremento neto de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Por este motivo se están planteando diferentes alternativas renovables a partir de biomasa que puedan sustituir a las anteriores y que están incluyendo tanto procesos biológicos como termoquímicos.

Dentro de los procesos termoquímicos se encuentra el reformado con vapor de los líquidos de pirólisis que provienen de la biomasa o de sus fracciones. Sin embargo, este proceso produce grandes cantidades de coque debido a la compleja naturaleza de la composición de los líquidos. El uso de reactores de lecho fluidizado reduce la formación de coque pero requiere catalizadores más resistentes a la atrición, si bien la mayoría de los catalizadores comerciales están diseñados para aplicaciones en lecho fijo [1]. Por este motivo se está trabajando en el desarrollo de catalizadores que mejoren sus propiedades mecánicas utilizando distintos modificadores sin que ello suponga una pérdida de la actividad [2].

El presente trabajo se centra en el reformado catalítico de ácido acético como compuesto modelo de los líquidos de pirólisis, utilizando catalizadores de níquel impregnado sobre un soporte alúmina modificada con calcio. Se ha estudiado tanto la resistencia a la atrición como la actividad catalítica de reformado para distintos contenidos en níquel.

### Experimental

El sistema experimental consiste en un reactor de lecho fluidizado de cuarzo de una pulgada de diámetro interno calentado mediante un horno eléctrico. El lecho consiste en una mezcla de arena con el catalizador de níquel que se activa in situ mediante una corriente de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> previa a la reacción de reformado. Los gases producto atraviesan un sistema de recogida de condensados donde se separan el agua y compuestos orgánicos condensables. Un Micro GC analiza en línea la composición del gas: CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>.

Para llevar a cabo los experimentos se prepararon distintos catalizadores impregnados de níquel sobre un soporte de alúmina modificado con calcio (relación molar Ca/Al igual a 0,03) y distintos contenidos en níquel (entre 2,4 y 10,3 % en peso). Los catalizadores han sido caracterizados por TPR y XRD. También se han realizado pruebas de atrición para medir la resistencia mecánica del soporte de alúmina modificado con calcio. La prueba se realizó a 650 °C,  $u/u_{mf}$  de 10 en una corriente de nitrógeno durante 5 horas y se obtuvo un valor de 0,46 % de pérdida de peso a la hora, que se considera adecuado para su uso en lecho fluidizado [1].

Las condiciones experimentales del reformado catalítico fueron 650 °C, presión atmosférica y  $u/u_{mf}$  (número de veces la velocidad de mínima fluidización) de 10. Como alimentación se utilizó una disolución acuosa al 23% en peso de ácido acético. Se utilizó una relación  $W/m_{HAc}$  (peso de catalizador/caudal másico de ácido acético) igual a 6 g catalizador min/g ácido acético.

## Resultados y conclusiones

Los resultados experimentales muestran los efectos del contenido en níquel del catalizador sobre el rendimiento a gases (véase Figura 1 para el rendimiento a hidrógeno) y la conversión de carbono a gases (Figura 2) del reformado de la disolución acuosa de ácido acético.

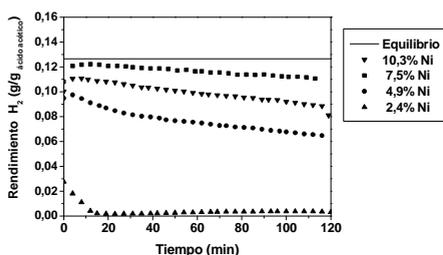


Figura 1.- Evolución del rendimiento a hidrógeno con el tiempo. Influencia del contenido de níquel (%Ni en peso) en el catalizador. T = 650 °C,  $W/m_{HAc} = 6$  g<sub>catalizador</sub> min/g<sub>ácido acético</sub>.

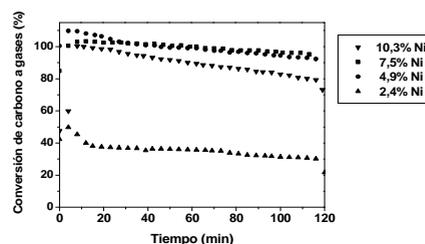


Figura 2.- Evolución de la conversión de carbono a gases con el tiempo. Influencia del contenido de níquel (%Ni en peso) en el catalizador. T = 650 °C,  $W/m_{HAc} = 6$  g<sub>catalizador</sub> min/g<sub>ácido acético</sub>.

En la Figura 1 se observa un rendimiento a H<sub>2</sub> máximo para un contenido en níquel del 7,5% en peso, para el cual, además, se obtiene una conversión de carbono a gases (Figura 2) del 99% aproximadamente. Con una cantidad mayor de níquel (10,3% en peso) el rendimiento a H<sub>2</sub> disminuye, así como la conversión de carbono a gases hasta un valor aproximado del 87%. Con el catalizador del 4,9% en peso de níquel se obtiene también una conversión de carbono a gases completa debido al incremento del rendimiento a CO pero el rendimiento a H<sub>2</sub> es menor. La existencia de un óptimo en el contenido de Ni en catalizadores impregnados ha sido previamente observada por otros autores [3]. Estos autores explican que altos contenidos de níquel conllevan una baja dispersión metálica.

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su gratitud al Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) (Proyecto de investigación Ref. Num. CTQ2007-62841).

## Referencias

- [1] K.A. Magrini-Bair, S. Czernik, R. French, Y.O. Parent, E. Chornet, D.C. Dayton, C. Feik, R. Bain, *Appl Catal A* 318, 199 (2007).
- [2] J.A. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, *J Anal Appl Pyrolysis*, article in press, corrected proof, doi: 10.1016/j.jaap.2008.11.025, (2008).
- [3] D.N. Bangala, N. Abatzoglou, E. Chornet, *AIChE Journal* 44 (4), 927 (1998).

## SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE PALADIO CON LIGANDOS TIPO ISOINDOLINA Y SU APLICACIÓN EN CATÁLISIS DE HECK.

G.Durá<sup>1</sup>, M.C. Carrión<sup>1</sup>, F.A. Jalón<sup>1</sup>, B.R. Manzano<sup>1</sup>, A.M. Rodríguez<sup>2</sup>. <sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica. Facultad de Químicas. UCLM. Avda. C.J. Cela, 10, 13071, Ciudad Real. <sup>2</sup>E.T.S. Ingenieros Industriales, UCLM, Avda. C.J. Cela, 3, 13071 Ciudad Real. mariacarmen.carrion@uclm.es

El paladio es uno de los metales de transición con propiedades catalíticas más versátiles y eficiente en síntesis orgánica. Los complejos ciclometalados de Pd poseen una reactividad muy diversa, por lo que este tipo de compuestos se utilizan como precursores catalíticos en numerosas reacciones<sup>1</sup>, entre las que se encuentran las reacciones de Heck, Suzuki, etc. Las reacciones de acoplamiento C-C son etapas clave en numerosos procesos de síntesis de derivados orgánicos, incluyendo productos naturales y procesos de aplicación industrial, por lo que los catalizadores capaces de generarlos constituyen una herramienta importante en síntesis química.

En nuestro grupo de investigación se ha desarrollado la síntesis de ligandos tipo isoindolina a partir del *o*-ftalaldehído y anilinas sustituidas<sup>2</sup>. Estos ligandos reaccionan con acetato de Pd para dar los correspondientes dímeros (Figura 1). La reacción del dímero con PPh<sub>3</sub> rinde el monómero correspondiente. Los complejos dímeros han sido caracterizados por difracción de Rayos X.

En disolución, los dímeros se encuentran en equilibrio con las especies monómeras. A partir de los espectros de RMN hemos podido determinar los parámetros termodinámicos del equilibrio. Por medio de estudios a temperatura variable, se observa que la proporción de monómero/dímero cambia con la temperatura. Esta proporción también varía con la concentración.

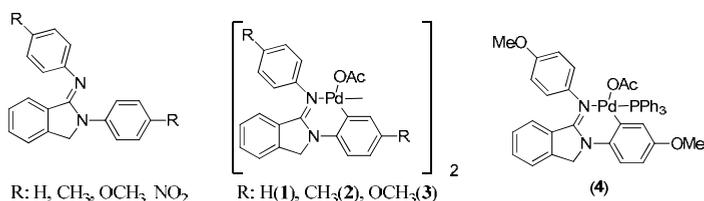


Figura 1. Ligandos sintetizados y complejos de paladio utilizados como precursores catalíticos en la reacción de Heck.

Tanto las especies dimeras **1-3**, como el derivado **4**, se han utilizado como precursores catalíticos en la reacción de Heck (figura 2), en concentraciones relativamente bajas. Se ha evaluado la influencia de una serie de factores: i) la base ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ); ii) el disolvente (DMF, DMA) y iii) la temperatura de reacción. Los mejores resultados se obtuvieron con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , DMF y 145 °C.

Los sustratos analizados se reflejan en la siguiente ecuación. Es de destacar la actividad incluso con cloruros de arilo.

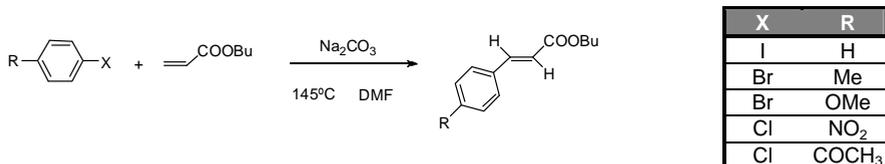


Figura 2. Sustratos empleados en la reacción de Heck.

Se ha analizado la conversión de la reacción con el tiempo (figura 3).

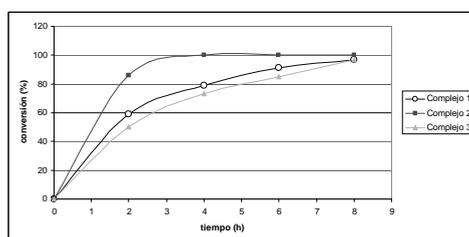


Figura 3. Valores de conversión a distintos tiempos, para la reacción de Heck con acrilato de butilo y yodobenceno, utilizando como precursores los complejos dimeros **1-3**. Condiciones de reacción: Temperatura: 145 °C; base:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; disolvente: DMF; 0.01 % de Pd.

De acuerdo con los resultados obtenidos, podemos decir que el grupo de catalizadores que hemos sintetizado tiene un gran potencial en las reacciones de Heck, debido a las altas conversiones obtenidas para todos los sustratos empleados y a la baja relación sustrato/catalizador necesaria. Además se consiguen TOF relativamente altos, del orden de  $3000 \text{ h}^{-1}$ .

Se han llevado a cabo estudios mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) que demuestran la presencia de nanopartículas de paladio en el medio de la reacción catalítica y se ha analizado su evolución con el tiempo de reacción.

#### Agradecimientos

Al MEC por el proyecto CTQ2005-01430/BQU, a la JCCM por el proyecto PCI08-0054, y al MICINN por un contrato Juan de la Cierva.

#### Referencias

- [1] a) M. Ohff; A. Ohff; D. Milstein, *Chem. Commun.*, 357, (1999). b) N.J. Whitcombe; K.K. Hii; S.E. Gibson, *Tetrahedron* 57, 7449, (2001). c) I.P. Beletskaya; A.V. Chepradov, *Chem. Rev.* 100, 3009, (2000) d) C. Bianchini; G. Lenoble; W. Oberhauser; S. Parisiel; F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4794, (2005).
- [2] I. Takahashi; R. Miyamoto; K. Nishiuchi; M. Hatanaka; A. Yamano; A. Sakushima; S. Hosio, *Heterocycles*, 63, 1267, (2004).

## ESTUDIOS CATALÍTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub> CON CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN PROCESOS DE GASIFICACIÓN

*M. Maroño, E. Ruiz, M.M. Barreiro, J.M. Sánchez. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ministerio de Ciencia e Innovación, Av. Complutense, 22, 28040 Madrid*

*@:maria.marono@ciemat.es*

### Introducción

La gasificación es un proceso de conversión térmica en el que se obtiene una corriente gaseosa rica en CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. El enriquecimiento de dicha corriente en H<sub>2</sub> puede realizarse mediante la reacción Water Gas Shift (WGS) que permite ajustar la relación H<sub>2</sub>/CO en presencia de un catalizador específico y un exceso adecuado de vapor de agua transformando el CO contenido en el gas en CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> de acuerdo con la siguiente estequiometría:



Esta reacción no solamente permite enriquecer la corriente gaseosa en H<sub>2</sub> sino también en CO<sub>2</sub> proporcionando una oportunidad excelente para aplicar tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en los sistemas de gasificación, también llamadas tecnologías de captura en precombustión.

En esta línea el CIEMAT está participando en el proyecto PSE “Tecnologías avanzadas de generación, captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>”<sup>[1]</sup> dentro del subproyecto “Captura de CO<sub>2</sub> en precombustión” coordinado por ELCOGÁS. Los objetivos del CIEMAT son, por un lado, estudiar la eficacia de catalizadores WGS comerciales para maximizar la producción de H<sub>2</sub> en las condiciones específicas de los gases de gasificación y, por otro, estudiar la separación del H<sub>2</sub> producido mediante la tecnología de membranas. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en los estudios catalíticos realizados en un reactor de laboratorio, previos al estudio en planta piloto, así como las actividades actualmente en desarrollo.

### Estudios catalíticos de la reacción WGS

Los primeros estudios realizados se han llevado a cabo en condiciones isoterma a escala de laboratorio en un reactor de microactividad<sup>[2]</sup>. Se ha estudiado la actividad de un catalizador comercial de base Fe-Cr específico para la reacción WGS a alta temperatura utilizando una mezcla de gases que simula la composición del gas de salida de un proceso de gasificación con aire enriquecido y a presión (22 % H<sub>2</sub>, 4 % CO<sub>2</sub>, 14 % N<sub>2</sub>, 60% CO).

La tabla 1 detalla las condiciones de operación en las que ha sido estudiada la actividad catalítica del catalizador con el fin de determinar aquellas que posteriormente se emplearán a escala de planta piloto.

## Resultados preliminares

La eficacia del catalizador se ha estimado como el porcentaje de CO convertido y el incremento de H<sub>2</sub> obtenido. A velocidades espaciales del orden de 3000 h<sup>-1</sup> y relaciones de vapor de agua/CO >2 el catalizador ha mostrado buena actividad catalítica alcanzando conversiones >80%.

Dichos valores están en consonancia con el comportamiento mostrado por otros catalizadores WGS de Fe-Cr estudiados previamente<sup>[3]</sup>. La figura 1 muestra la evolución de la composición del gas a la salida del reactor en función de la temperatura para una velocidad espacial (SV) de 2885 h<sup>-1</sup>, una relación H<sub>2</sub>O/CO (R) =3 y una presión de 10 bar. En estas condiciones la producción de H<sub>2</sub> se estabiliza a temperaturas alrededor de 350°C, valor para el cual la conversión de CO resulta también máxima, como puede observarse en la figura 2.

Tabla 1. Condiciones de los ensayos WGS llevados a cabo en el reactor de microactividad

Comp. del gas	CO (60%), CO <sub>2</sub> (4%), H <sub>2</sub> (22%), N <sub>2</sub> (14%)
Temperatura	200-400 °C
Presión	10 bar-20 bar
Velocidad espacial	3000-10000 h <sup>-1</sup>
Relación H <sub>2</sub> O/CO	3-1

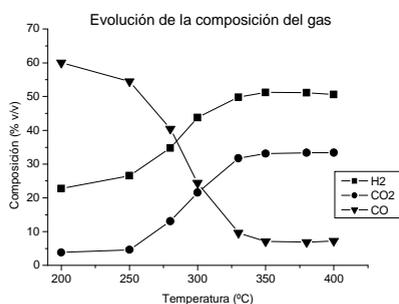


Figura 1: Composición del gas a la salida del reactor. P= 10 bar SV= 2885 h<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O/CO (R) = 3

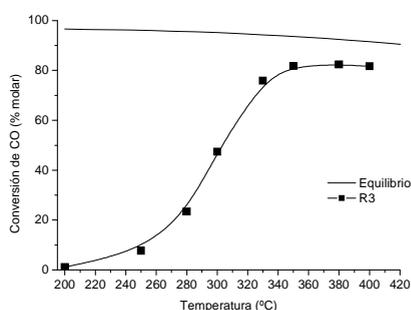


Figura 2: Conversión de CO y curva de equilibrio. P= 10 bar, SV= 2885 h<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O/CO (R)= 3

## Discusión y actividades futuras

El catalizador estudiado ha mostrado a escala de laboratorio un comportamiento adecuado para su uso en procesos de gasificación a presión y con aire enriquecido. Las siguientes tareas incluyen la confirmación en planta piloto de los resultados obtenidos.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través del proyecto PSE-120000-2008-6 y a ELCOGÁS el suministro del catalizador.

### Referencias

- [1] "Tecnologías avanzadas de generación, captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>". Proyecto PSE-120000-2008-6. Ministerio de Ciencia e Innovación.
- [2] M. Maroño; J.M. Sánchez; E. Ruiz "Study of the suitability of a Pt-based Catalyst for the upgrading of a Biomass Gasification Syngas Stream via the WGS Reaction" Catal Lett (2008) 126:396-406.
- [3] M. Maroño; J.M. Sánchez. "Performance of HT-WGS catalysts for upgrading of syngas obtained from biomass gasification". Colección Informes Técnicos CIEMAT, ISSN: 1135-9420., Madrid, octubre 2008.

## MEJORA DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LA ZEOLITA ZSM-5 Y SU APLICACIÓN EN LA ISOMERIZACIÓN DE EPOXIDOS LINEALES

*D. P. Serrano, R. A. García, G. Vicente, A. García y M. Linares, Departamento de Tecnología Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, david.serrano@urjc.es*

### Introducción

La isomerización de epóxidos constituye un proceso ampliamente utilizado en la síntesis de compuestos orgánicos tales como aldehídos, cetonas, éteres o alcoholes que son empleados como productos intermedios o finales en procesos de química fina [1]. En este tipo de procesos se suelen utilizar catalizadores homogéneos (haluros metálicos o ácidos minerales), pero debido a los inconvenientes que implica su uso, se está investigando la sustitución de éstos por sistemas heterogéneos como por ejemplo las zeolitas. No obstante, los microporos zeolíticos, con dimensiones inferiores a 10 Å en la mayoría de los casos, no permiten el acceso y/o la difusión de las moléculas voluminosas a su interior. Para solventar estos problemas, en los últimos años se han desarrollado materiales que posean una estructura porosa adicional a la zeolítica en el orden de los mesoporos, dando lugar a la aparición de un sistema poroso bimodal [2,3]. Recientemente, nuestro grupo de investigación ha desarrollado un nuevo método para la síntesis de zeolitas con propiedades texturales mejoradas, denominadas de porosidad jerarquizada, que se basa en la adición de un compuesto organosilano, el cual se une a la superficie de los núcleos zeolíticos previamente precristalizados, y dificulta su agregación durante la etapa final de cristalización [4].

En este trabajo se ha estudiado la actividad catalítica de las zeolitas ZSM-5 de porosidad jerarquizada en la reacción de isomerización del 1,2 epoxioctano, lo que da lugar a la formación de productos de interés industrial como el octanal y los octenoles. De esta forma, se pretende estudiar la influencia de la porosidad adicional, generada mediante silanización de núcleos, en la actividad catalítica de dichos materiales.

### Experimental

Las zeolitas ZSM-5 de porosidad jerarquizada han sido preparadas por cristalización de núcleos silanizados empleando fenilaminopropiltrimetoxisilano (FAPTMS) como agente silanizante [4], sintetizándose muestras con diferentes cantidades de FAPTMS (ZSM-5 (5%), ZSM-5 (12%)) y manteniendo constante la relación Si/Al. A efectos comparativos se sintetizó una muestra de referencia, omitiendo la etapa de silanización (ZSM-5 (0%)), caracterizándose todos los materiales mediante DRX, adsorción-desorción de Ar a 87 K, ICP/AES y TPD de amoníaco. Las reacciones de isomerización del 1,2 epoxioctano se han llevado a cabo en un autoclave termostaticado a 150 °C con agitación, tomándose muestras periódicamente y analizándose por cromatografía de gases (GC).

### Resultados

En la tabla 1 se recogen los resultados de la caracterización de las zeolitas preparadas mediante silanización de núcleos y la zeolita de referencia sin silanizar. Se puede observar que las zeolitas modificadas presentan mejores propiedades texturales que el material obtenido omitiendo la etapa de

silanización ya que el empleo de agente silanizante conduce a muestras con elevados valores de superficie BET y superficie externa a la vez que una disminución del volumen de microporos. En la Figura 1 se representa la distribución de tamaño de poro resultante de la aplicación del modelo NLDFT a las isotermas de adsorción – desorción de Ar a 87 K. La presencia del agente silanizante en el medio de síntesis dificulta la fusión de los precursores zeolíticos durante la etapa de cristalización, lo que se traduce en la generación de una porosidad adicional al sistema microporoso zeolítico en el rango de los supermicro/mesoporos (en el intervalo de los 20 – 60 Å). Esta generación de un sistema bimodal reduce la fortaleza y el valor de acidez de los centros activos respecto al material puramente microporoso, tal y como se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales sintetizados

Muestra	$S_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{EXT}}^a$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{HP}}^a$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Si/Al <sup>b</sup>	$T_{\text{max}}^c$ °C	Acidez <sup>c</sup> (mmol/g)
ZSM-5 (0%)	427	119	0,177	35	357	0,4259
ZSM-5 (5%)	499	248	0,144	26	360	0,3915
ZSM-5 (12%)	538	368	0,097	31	329	0,3303

<sup>a</sup> análisis NLDFT sobre las isotermas de argón, <sup>b</sup> ICP/AES, <sup>c</sup>  $\text{NH}_3$ TPD.

Los resultados de actividad catalítica en la isomerización del 1,2 epoxioctano (1,2 EP) se muestran en la Figura 2, siendo los materiales sintetizados mediante cristalización de núcleos silanizados más activos que su material de referencia. Este resultado puede explicarse considerando la mejor accesibilidad del reactivo a los centros ácidos en las zeolitas de porosidad jerarquizada, observándose como una mayor cantidad de organosilano en la síntesis conduce a una mayor actividad catalítica debido al aumento de superficie externa generada.

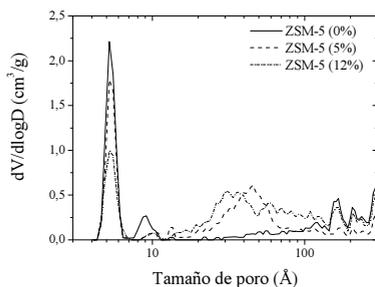


Figura 1. Distribución de tamaño de poro.

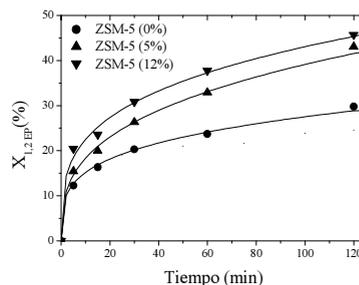


Figura 2. Conversión de 1,2 EP frente a tiempo.

Se puede concluir, por tanto, que la mejora de las propiedades texturales de la zeolita ZSM-5 conduce a una mayor actividad catalítica debido a la generación de una porosidad adicional que reduce los impedimentos estéricos y difusionales presentes en la zeolita de referencia.

#### Agradecimientos

Ministerio de Educación y Ciencia de España por la financiación a través del proyecto 2005-09078 / PPQ.

#### Referencias

- [1] R.A. Sheldon, J.A. Elings, S.K. Lee, H.E.B. Lempers, R.S. Downing, *J. Mol. Catal.* 134 (1998) 129.
- [2] S. van Donk, A. H. Janssen, J. H. Bitter, and K. P. de Jong, *Catal. Rev.* 45, 2 (2003) 297–319.
- [3] D.P. Serrano, R. García, D. Otero, *Appl. Catal. A Gen.* (aceptado)
- [4] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, A. Peral, *Chem. Mater.* 18, 2462-2464 (2006).

## CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO PARA REFORMADO CON VAPOR DE METANOL: EFECTO DEL CONTENIDO DE Mg DEL SOPORTE

*A. Penkova<sup>a</sup>, L. Bobadilla<sup>a</sup>, S. Ivanova<sup>a</sup>, F. Romero-Sarria<sup>a</sup>, M. A. Centeno<sup>a</sup>, J. A. Odriozola<sup>a</sup>, A. C. Roger<sup>b</sup>, A. Kiennemann<sup>b</sup>*

*<sup>a</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Avda. Américo Vespucio, 49. 41010 Sevilla  
(@:francisca@icmse.csic.es)*

*<sup>b</sup>LMSPC, UMR CNRS 7515, ECPM, Université Louis Pasteur, 25, Rue Becquerel, 67087  
Strasbourg Cedex 2 (Francia)*

### Introducción

Las reacciones de reformado de hidrocarburos han adquirido una gran importancia en los últimos años debido a que pueden usarse para producir hidrógeno a partir de fuentes no fósiles. Existen numerosos estudios sobre estas reacciones y se tienen ideas bastante precisas sobre las condiciones y los catalizadores más efectivos. Se sabe que los metales nobles son activos y resistentes al envenenamiento por formación de carbono. Sin embargo, su alto precio los hace inadecuados para su uso en procesos industriales. Una alternativa a ellos es el uso de níquel o cobalto, que son activos y tienen precios más interesantes para su uso a gran escala, sin embargo, presentan el problema de la desactivación por formación de carbono (importante con níquel) y/o la oxidación del metal (con cobalto) [1].

La formación de depósitos carbonáceos en reacciones de reformado catalizadas por Ni ha sido muy estudiado, y se ha propuesto un mecanismo para la formación de nanotubos de carbono. La primera etapa de dicho mecanismo pasa por la formación de un “carburo” de níquel, que puede llegar a polimerizar, difundir por la partícula metálica y formar los nanotubos que desactivan de manera irreversible los catalizadores. De acuerdo a ello, la disminución del envenenamiento por nanotubos de carbono se puede conseguir inhibiendo la formación del carburo (adición de metales con estructura electrónica similar al C) o favoreciendo su gasificación (adición de elemento básico) [2].

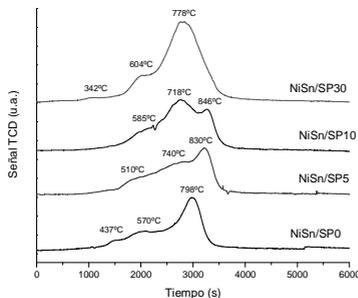
En este trabajo se ha preparado una serie de catalizadores usando como soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SP0) modificada con diferentes cantidades de MgO. En todos los casos, la fase activa ha sido un 15% en masa de Ni-Sn en relación molar 3/1. Todos ellos han sido caracterizados y probados en la reacción de reformado con vapor de metanol. La cantidad y tipo de carbono formado tras 20 horas de reacción se estudió por OTP (Oxidación termoprogramada).

### Resultados y discusión

En la tabla 1 se resumen los materiales preparados (soportes y catalizadores) y sus propiedades texturales. Todos los sólidos han sido caracterizados además por DRX y TPR. Los resultados de estos análisis han permitido concluir que la incorporación de Mg y/o Ni lleva a la formación de una fase espinela. Cuando la cantidad de MgO alcanza el 30% en peso, la fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> llega a ser mayoritaria y la cantidad de níquel superficial en fuerte interacción con el soporte es máxima. Esto provoca la

modificación de las temperaturas de los picos de TPR (figura 1). Además de este hecho, la formación preferencial de  $MgAl_2O_4$  está soportada por los valores de energía libre de Gibbs para la formación de las espinelas de níquel y de magnesio a la temperatura de calcinación de los catalizadores [3]. La formación de la espinela de magnesio conduce a la reducción del número de centros ácidos en la superficie, uno de los factores más influyentes en la formación de residuos carbonosos sobre el níquel en este tipo de reacciones [4].

Material	MgO (%)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	V poro ( $cm^3/g$ )	$D_{poro}$ (Å)
SP0	0	157	0.36	93
SP5	5	137	0.26	75
SP10	10	118	0.23	78
SP30	30	65	0.14	87
Catalizadores				
NiSn/SP0	0	138	0.22	64
NiSn/SP5	5	113	0.21	74
NiSn/SP10	10	94	0.21	90
NiSn/SP30	30	52	0.11	89



Es también importante destacar que los DRX de los sólidos después de TPR indican la presencia de diferentes aleaciones de Ni-Sn, lo cual puede inhibir la formación del carburo de níquel, etapa inicial en la formación de los nanotubos de carbono [2].

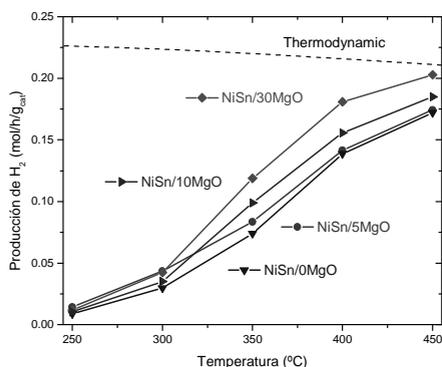


Figura 2: Producción de  $H_2$  en función de la temperatura

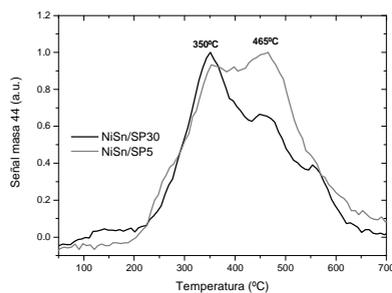


Figura 3: Perfil TPO después de 20 horas de reacción

Los resultados de actividad catalítica en reformado con vapor de metanol indican que la adición de  $MgO$  favorece la producción de  $H_2$ , llegando a ser muy próxima al límite termodinámico a altas temperaturas (fig. 2). Los análisis del catalizador después de 20 horas de reacción (mediante TPO), indican que la adición de magnesio al soporte conduce a una menor cantidad total de depósitos carbonáceos. Para la máxima cantidad de  $MgO$ , el carbono formado es menos estructurado, lo que indica que su eliminación por oxidación sería posible sin importantes modificaciones del sólido inicial.

## Referencias

- [1] S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vito, S. Freni, *J. Power Sources* 123 (2003) 10
- [2] D. L. Trimm, *Catal. Today* 49 (1999) 3
- [3] K. T. Jacob, C. B. Alkok, *J. Solid State* 20 (1997) 79
- [4] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave, D. Uzio, *J. Catal.* 233 (2005) 464

## Agradecimientos

F. Romero-Sarria y L. Bobadilla agradecen al MEC el contrato Ramón y Cajal y a la Junta de Andalucía por la beca adscrita al proyecto de Excelencia POG-TEP-01965. A. Penkova agradece al MEC el contrato Juan de la Cierva.

## DESARROLLO DE CATALIZADORES DE PALADIO SOPORTADOS EN MATERIALES CARBONOSOS PARA EL TRATAMIENTO DE GASES CON COMPUESTOS ORGANOCLORADOS

A. Elola, E. Díaz, S. Ordóñez

*Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Julián Clavería s/n 33006, Oviedo*

*@: sordonez@uniovi.es*

### Introducción

Las emisiones de gases que contienen compuestos organoclorados son muy comunes en la industria. Estas emisiones constituyen un grave problema medioambiental, además de constituir una amenaza para la salud humana debido a su carácter tóxico y cancerígeno [1]. El triclotroetileno (TCE), es usado habitualmente en la industria como disolvente y es el compuesto organoclorado liberado al medio ambiente en mayor medida en emisiones gaseosas [2].

Existen diversos tratamientos para la reducción de los compuestos organoclorados en corrientes gaseosas. La adsorción es la técnica más utilizada debido a su sencillez, sin embargo existe el inconveniente de la gestión y el tratamiento del adsorbente. La hidrodechloración catalítica ha sido propuesta en los últimos años como una técnica segura para el tratamiento de las emisiones gaseosas de organoclorados [3]. Su principal desventaja radica en el hecho de que no puede ser empleada en la mayoría de las corrientes gaseosas reales, en las que el oxígeno se encuentra en concentraciones cercanas al 21 %. En este trabajo se proponen dos etapas de tratamiento que reúnen las ventajas de la adsorción y la hidrodechloración catalítica. Este proceso es similar a uno de adsorción, pero se realiza la regeneración del adsorbente con flujo de hidrógeno. El objetivo de la regeneración es la transformación del compuesto organoclorado en un hidrocarburo no clorado.

### Procedimiento experimental

Se han probado dos tipos de adsorbentes carbonosos para la adsorción de TCE: carbones activos -GF-40 (Norit) y CG-900 (ChemiVall)- y un grafito de alta superficie, HSAG-300 (Lonza). Con los adsorbentes que dieron mejores resultados de adsorción, se prepararon catalizadores de paladio con una carga del 5%. Estos catalizadores fueron preparados por impregnación seca usando una disolución acuosa de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como precursor. Después de la impregnación, todas las muestras fueran secadas en estufa a 373 K y luego tratadas con aire seco ( $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) a 773 K (con una rampa de temperatura de  $10 \text{ K min}^{-1}$ ). Antes de los estudios de adsorción y reacción, las muestras fueron tratadas en  $\text{H}_2$  (10 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ), con un flujo de  $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  a 673 K durante dos horas y con una rampa de calentamiento de  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

La caracterización de las muestras se basó en las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$ , utilizando para ello un analizador de superficie Micromeritics ASAP 2000. La concentración exacta de paladio de los catalizadores se determinó por ICP-MS, usando un octapolo HP-7500c después de haber disuelto las muestras en  $\text{HNO}_3$  1% y usando Rh como patrón interno. El contenido de paladio superficial se determinó por espectrometría de fotoelectrones de rayos X (XPS). Los experimentos de difracción de rayos X (XRD) se realizaron en un difractómetro Philips PW1710. Para calcular la distribución del tamaño de partícula de paladio y su morfología se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Todos los experimentos de adsorción se han llevado a cabo en un reactor de cuarzo conectado a un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum-300. Antes de cada ciclo de adsorción, todos los adsorbentes fueron tratados in situ con flujo de hidrógeno. Después de este tratamiento el horno se enfrió a 323 K, y se inyectaron pulsos de TCE (1  $\mu\text{l}$ ) hasta la saturación de los adsorbentes. A continuación, se incrementó la temperatura hasta 673 K, con una rampa de 5 K  $\text{min}^{-1}$ , en flujo de He con un flujo de 90  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ . Los experimentos de hidrogenación fueron llevados a cabo de forma similar a los experimentos de adsorción, pero substituyendo el flujo de helio por flujo de hidrógeno (10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ).

### Resultados y discusión

El primer paso ha sido medir la capacidad de adsorción de cada uno de los materiales por medio de TPD. Las capacidades de adsorción de TCE, y la temperatura de desorción, en el primer ciclo disminuyeron en el orden: HSAG-300 (9.99  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , 416 K) < CG-900 (25.7  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , 403 K) < GF-40 (27.9  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , 393 K). En el segundo ciclo de adsorción el grafito de alta superficie presentó una adsorción de TCE prácticamente nula, mientras que el carbón activo CG-900 disminuyó la retención de TCE (23.4  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , 406 K), probablemente debido a la degradación del material. De los materiales probados, el GF-40 fue el carbón con el que mejores resultados se obtuvieron, dado que su mayor capacidad de adsorción se mantuvo en el segundo ciclo.

De acuerdo con esto, se impregnó el carbón activo GF-40 de acuerdo al procedimiento descrito previamente, y se llevaron a cabo dos ciclos de adsorción para asegurar que se mantenían las propiedades de adsorción tras la impregnación del catalizador, obteniendo resultados similares a aquellos en los que se empleó helio como gas portador.

En los experimentos de adsorción- hidródechloración, una muestra de 0.1 g del catalizador fue saturada en TCE a 323 K y luego el adsorbente saturado fue tratado en hidrógeno (10 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ). El TCE previamente adsorbido fue hidrogenado sobre la superficie del catalizador (la reacción en fase gas es despreciable a la temperatura de reacción, 404 K). La conversión obtenida fue del orden del 72 %, obteniendo como productos etano, HCl, dicloroetano y dicloroetileno.

Los resultados descritos en este trabajo para la adsorción y posterior regeneración mediante hidródechloración de TCE de una corriente gaseosa sobre un catalizador de paladio soportado sobre carbón activo demuestran la viabilidad de este proceso para la depuración de corrientes gaseosas contaminadas por compuestos organoclorados.

### Referencias

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services. ToxFAQs for Trichloroethylene (TCE). <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts19.html>
- [2] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological profile for trichloroethylene. [http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/dnapl/Chemistry\\_and\\_Behavior/tox\\_profile\\_tce.pdf](http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/dnapl/Chemistry_and_Behavior/tox_profile_tce.pdf)
- [3] Murena, F.; Schioppa, E.; Gioia, F. Catalytic hydrodechlorination of a PCB dielectric oil. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4382 (2000).

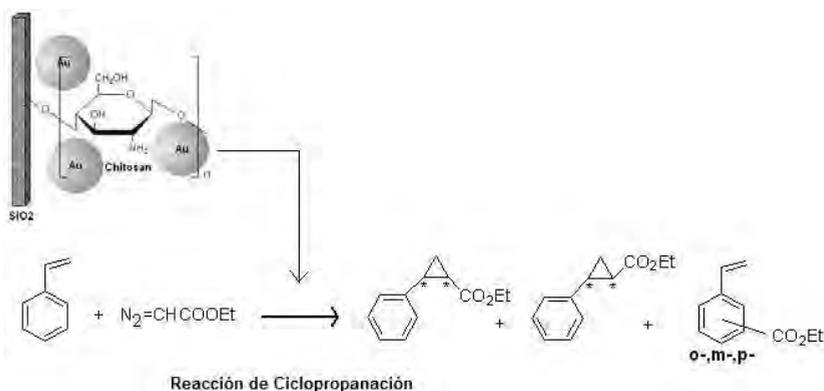
## TRANSFERENCIA DE IONES CARBENO A OLEFINAS CATALIZADA POR NANOPARTÍCULAS DE ORO ESTABILIZADAS SOBRE UN HETEROPOLÍMERO SOPORTADO EN SÍLICE

*A.Corma, I.Domínguez, T.Ródenas, M<sup>a</sup>J.Sabater, Instituto de Tecnología Química, Avda. Los Naranjos, s/n, 46022, Valencia, España, mjsabate@itq.upv.es*

### Introducción

El quitosán es un heteropolímero natural constituido por unidades de glucosamida y N-acetilglucosamida (Fig. 1). Este biopolímero se ha utilizado para preparar un material híbrido orgánico-inorgánico constituido por quitosán depositado en la superficie de la sílice (Ch-SiO<sub>2</sub>); el cual es capaz de reducir una sal de Au(III) a Au(0) y también de estabilizar las nanopartículas de Au formadas, evitando la aglomeración.

Este sistema catalítico cataliza la formación selectiva de ciclopropanocarboxilatos, estructuras orgánicas que forman parte de moléculas con actividad biológica. Las nanopartículas de Au estabilizadas por quitosán catalizan la reacción de ciclopropanación de olefinas mediante el diazoacetato de etilo (EDA) como fuente de ión carbeno (Fig. 1).



**Figura 1.-** Reacción de ciclopropanación catalizada por nanopartículas de oro soportadas y estabilizadas en el híbrido Ch-SiO<sub>2</sub>.

Los resultados más destacables en esta reacción fueron los siguientes: a) los rendimientos de los productos no deseados de “adición al anillo aromático” (ada), son menores que los obtenidos al utilizar catalizadores homogéneos de oro; b) la no formación de los típicos productos de acoplamiento del diazoacetato de etilo (ésteres de fumarato y maleato); c) el catalizador se puede reciclar y reutilizar varias veces, con tan solo una ligera pérdida de actividad, aunque sin pérdida de selectividad (Tabla 1).

**Tabla 1.- Resultados obtenidos en la reacción de ciclopropanación del estireno con EDA catalizada por nanopartículas de oro soportadas en el híbrido quitosán-SiO<sub>2</sub>, en diferentes ciclos catalíticos<sup>a</sup>.**

Au-Cs-SiO <sub>2</sub>	X(%) <sup>b</sup>	Y(%) <sup>c</sup>	Distribución de Productos (%)				
			Scis	Strans	Smaleato	Sfumarato	Sada <sup>d</sup>
1 <sup>e</sup>	69	65	31	34	0	0	4
2 <sup>f</sup>	100	79	26	53	1	2	18
3 <sup>g</sup>	76	67	32	35	1	2	6
4 <sup>h</sup>	100	64	24	40	2	4	30

[a] 5mmol de estireno, 1mmol de EDA (1mL, 1M, 2h de adición), 0,085mmol de dodecano, 0.05mmol de SiO<sub>2</sub>-Ch-Au, 1mL de dicloroetano, 60°C;

[b] conversión (%) calculada con un GC Hewlett Packard Series II 5890, equipado con un detector FID;

[c] rendimiento (%) de ciclopropanación (cis- + trans-) referido al EDA consumido;

[d] ada: productos derivados de la reacción de adición al anillo aromático;

[e] tiempo de reacción: 24h;

[f] tiempo de reacción: 48h;

[g] 1<sup>er</sup> reuso del catalizador, la reacción se lleva a cabo en 24h;

[h] catálisis homogénea NaAuCl<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O, la reacción transcurre en 24h.

Las interacciones del metal con el soporte se han estudiado por diferentes técnicas espectroscópicas, láser-RAMAN, FTIR, DRUV-vis, y RMN. Se ha propuesto que las interacciones entre el oro y los grupos OH y NH terminales del quitosán permiten una buena dispersión de los nanocristales en el biopolímero. Así pues, el híbrido Ch-SiO<sub>2</sub> es capaz de estabilizar las nanopartículas de oro evitando la aglomeración o el “sangrado”, comparado con otros soportes, debido a las buenas interacciones que se establecen entre el oro y el quitosán. Este fenómeno se ha confirmado por ICP-OES y por TEM.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del presente trabajo a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica de España (Proyecto MAT2006-14274-C02-01) y la Generalidad Valenciana (proyecto GV04B-270). I.D y T.R agradecen al Consejo Superior de Investigaciones Científicas la concesión de las sendas becas predoctorales I3P.

#### Referencias

- [1] A. Corma, P. Concepción, I. Domínguez, V. Fornés, M<sup>a</sup>.J. Sabater, *J. Catal.* 251, 39, (2007).
- [2] M. J. Johansson, D.J. Gorin, S.T. Staben, F.D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 18002, (2005).
- [3] M. R. Fructos, T.R. Belderrain, P. de Frémet et al., *Ang. Chem. Int. Ed.*44,5284, (2004).
- [4] M. R. Fructos, T.R. Belderrain, M. Nicasio et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126, 10846, (2004).
- [5] K. Molvinger, F. Quignard, D. Brunel, M. Boissiere, J.M. Devoisselle, *Chem.Mater.* 16, 3367, (2004).

## CONVERSIÓN DE 1-OCTANOL A DI-N-OCTIL ÉTER SOBRE RESINAS ÁCIDAS CON ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE AGUA

*X. Llorente, R. Bringué, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité, J.F. Izquierdo, F. Cunill, Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona @: jtejero@ub.edu*

### Introducción

La normativa actual sobre composición y propiedades de los combustibles diesel es cada vez más restrictiva con el objetivo de reducir las emisiones y mejorar, así, la calidad del aire. En los últimos años, los esfuerzos se han dirigido a la disminución del contenido de azufre y a aumentar el número de cetano mínimo del gasóleo de automoción. Además, con el aumento del parque de vehículos diesel ha incrementado notablemente la demanda de gasóleo, por lo que es clara la necesidad de disponer de más cantidad de fracciones en el rango del diesel y mejorar la calidad de los gasóleos comerciales. Una manera de cumplir con estos requisitos podría ser la reformulación de las mezclas comerciales introduciendo compuestos oxigenados [1], como se ha hecho anteriormente con las gasolinas. En este trabajo se estudia la síntesis de di-n-octil éter (DNOE) que destaca por su número de cetano (119), sus buenas propiedades de mezcla en frío (p.e.: punto de niebla -18°C) y por su punto de ebullición y densidad que permiten mejorar la parte inicial de la curva de destilación del gasoil comercial. Estudios previos muestran que la deshidratación de 1-octanol sobre resinas de intercambio iónico produce selectivamente DNOE [2]. La reacción se estudia con eliminación simultánea de agua para desplazar el equilibrio químico. El principal objetivo es discernir la influencia de la estructura de las resinas en la conversión y selectividad hacia la producción del éter.

### Experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor agitado discontinuo acoplado a un separador Dean-Stark y un condensador. Al operar a presión atmosférica, la temperatura de ebullición variaba con la composición del líquido. Tras alcanzar el líquido la temperatura de ebullición, los vapores condensados se separaban por densidad en el Dean-Stark formando una fase acuosa y una orgánica que se retornaba al reactor, mientras la acuosa se separaba por gravedad. Al final de cada experimento (unas 7h) se analizó la composición de las fases en un cromatógrafo de gases equipado con un TCD. Se ensayaron 13 resinas ácidas de intercambio iónico con diferente estructura (macroporosas y microporosas). En cada experimento se emplearon 400 g de alcohol y 9 g de resina a 700 rpm de velocidad de agitación. Estudios previos mostraron que operando en estas condiciones la resistencia a la transferencia externa de materia no es significativa y que con los tamaños comerciales utilizados la transferencia interna de materia es despreciable.

### Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la evolución de la temperatura de la mezcla con el tiempo para las resinas macroporosas Amberlyst 70 -A70- (bajo % de divinilbenceno [DVB]), Amberlyst 16 -A16- (% DVB medio) y Amberlyst 35 -A35- (elevado % DVB). Las resinas microporosas muestran curvas similares a la de la A70 pero con valores de temperatura superiores. La temperatura media del sistema disminuye al aumentar el % de DVB de la resina y, por tanto, su rigidez. Asimismo, la producción de éter disminuye al disminuir la temperatura media del sistema, mientras que la formación de olefinas (y su dimerización) evoluciona de forma inversa. Este comportamiento puede explicarse porque el alcohol al deshidratarse produce agua que hincha la resina, favorece la permeación del octanol y

proporciona un espacio (restringido) para acomodar el intermedio de reacción. La mayor producción de éter se dio en las resinas más flexibles (macroporosas con bajo % DVB y microporosas). Con A70 y resinas microporosas, el proceso finaliza al consumirse todo el alcohol, ya que deja de producirse agua, la resina se contrae, y disminuye la accesibilidad a los centros activos. Por el contrario, en las resinas macroporosas, de medio y alto % DVB, debido a su porosidad permanente, el proceso continúa después de consumirse todo el alcohol descomponiendo el éter y dimerizando las olefinas que se forman adicionalmente. La presencia de dímeros provoca que la temperatura de ebullición de la mezcla aumente en la parte final del experimento, explicando la presencia del mínimo hacia las 4 horas de operación en las resinas macroporosas ensayadas.

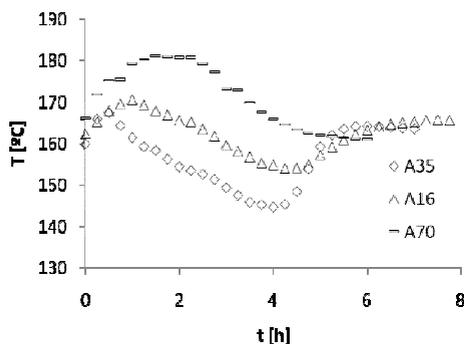


Figura 1.- Evolución de la temperatura con el tiempo

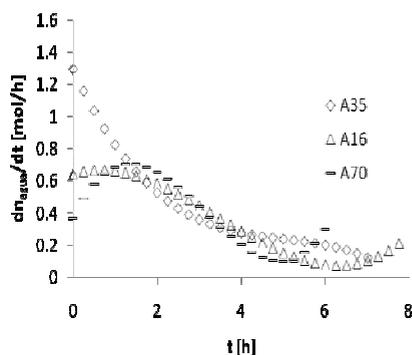


Figura 2.- Velocidad de formación de agua respecto al tiempo

La Figura 2 muestra la velocidad de formación de agua con el tiempo para A35, A16 y A70. En la resina A35 (como las resinas macroporosas con alto %DVB) la velocidad de generación de agua es siempre decreciente, mientras en la A16 y A70 existe un máximo de velocidad que coincide con la temperatura máxima. Por otro lado, la velocidad inicial de generación de agua disminuye en el orden  $A35 > A16 > A70$ . Este hecho ilustra que en las dos últimas resinas se necesita un tiempo para hincharse con el agua formada y alcanzar la máxima actividad. La disminución posterior de velocidad se debe tanto al agotamiento del octanol como a la disminución de temperatura del medio.

## Conclusiones

A diferencia de las resinas microporosas y macroporosas de bajo %DVB, en las macroporosas con % DVB medio y alto se produce la descomposición del éter y la dimerización de las olefinas formadas cuando el alcohol se agota. La mayor selectividad a éter mostrada por las primeras está claramente relacionada con la capacidad de hinchamiento, como muestran las medidas de volumen específico y distribución de densidad de polímero hinchado en agua (método ISEC).

## Agradecimientos

Los investigadores agradecen el apoyo económico al Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto PPQ2007-60691/PPQ), y a Rohm and Haas y Purolite por suministrar los catalizadores.

## Referencias

- [1] G.C. Pecci, M.G. Clerici, F. Giavazzi, F. Ancilloti, M. Marchionna, R. Patrini, IX Symp. Alcohols Fuels (1991)
- [2] C.Casas, J. Tejero, M. Iborra, R. Bringué, F. Cunill, J. F. Izquierdo, C. Fité, 11th Mediterranean Congress (2008)

## **REFORMADO CATALÍTICO DE CORRIENTES REALES PROCEDENTES DE LA FERMENTACIÓN VÍNICA**

*I. Espartero, F. Dorado, J.L. Valverde, Departamento de Ingeniería química, Facultad de Química, Universidad de Castilla la Mancha, Avda. Camilo José Cela s/n 13071, Ciudad Real España @: Inmaculada.Espartero@uclm.es*

### **Introducción**

El vino y las corrientes de lavado del orujo generan, tras su primera destilación, una corriente con un alto contenido en etanol que podría ser empleado en el proceso de reformado catalítico para la producción de hidrógeno. El etanol es precisamente una de las fuentes más prometedoras para la obtención de hidrógeno. Las ventajas de emplear este compuesto son que el etanol es renovable y está disponible en cantidades crecientes, es fácil de transportar, biodegradable y presenta una toxicidad baja, puede ser fácilmente descompuesto en presencia de agua mediante la técnica de reformado catalítico, generando una mezcla rica en hidrógeno, está libre de venenos típicos de los catalizadores como el azufre y además no contribuye al efecto invernadero. Por ello, podría llegar a sustituir una parte del consumo de fuentes tradicionales de energías contaminantes.

### **Procedimiento experimental**

Para llevar a cabo el reformado de corrientes de la fermentación vínica se ha puesto en marcha una instalación experimental constituida por un reactor de lecho fijo en flujo descendente, el cual lleva incorporado un sistema para la alimentación tanto de gases como de líquidos. La alimentación gaseosa (nitrógeno durante la etapa de limpieza, oxígeno durante la de reacción [1], e hidrógeno para la reducción de los catalizadores) se realiza a través de líneas provistas de controladores máxicos de la marca Brooks Instrument. La alimentación líquida se realiza a través de una bomba de HPLC marca GILSON. El equipo compacto AUTOCLAVE ENGINEERS modelo BTRS-Jr consta de un reactor de lecho fijo de 5 cm<sup>3</sup> de capacidad construido en acero inoxidable, con disposición vertical y flujo descendente. La reacción se realiza a presión atmosférica [2] con una temperatura de reacción de 550 °C. A la salida del reactor, el efluente gaseoso se analiza en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard Modelo 5890 serie II en el cual ha sido instalado un detector TCD de forma que junto con el detector FID que ya disponía, se puede llevar a cabo el análisis de todos los productos obtenidos en la reacción de reformado. Para este proceso se van a utilizar catalizadores de Ni soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el cual la fase metálica fue incorporada mediante el método de impregnación con una carga metálica del 1% en Ni.

### **Resultados y discusión**

El catalizador anteriormente sintetizado fue caracterizado mediante adsorción - desorción de N<sub>2</sub> y análisis termogravimérico. En la Tabla 1 se muestran las propiedades texturales del catalizador, tales como el área BET, el volumen de poro y el diámetro de poro.

Se puede observar que presenta un diámetro de poro correspondiente a los materiales

Tabla 1. Propiedades texturales del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Área BET (m <sup>2</sup> /g)	130
Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,21
Diámetro de poro (nm)	6,35

mesoporosos (2-50 nm), lo que se comprueba con la representación de la isoterma de adsorción (Figura 1) que presenta una isoterma de tipo IV con ciclo de histéresis relativa a materiales mesoporosos.

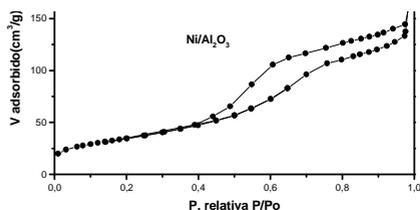


Figura 1.- Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

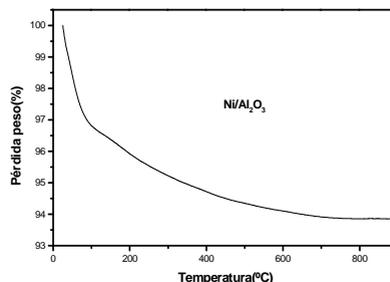


Figura 2.- Análisis termogravimétrico del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Otra técnica de caracterización utilizada fue el análisis termogravimétrico (TGA). En la Figura 2 se puede observar que el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permanece prácticamente estable al someterlo a condiciones en atmósfera de O<sub>2</sub> e inerte, similar a las condiciones de reacción, incluso a temperaturas de hasta 900 °C, muy superior a la de reacción. La única pérdida de peso que presenta el catalizador es debida al agua superficial ocluida en los poros.

## Conclusiones

El catalizador de Ni soportado sobre alúmina es adecuado para el reformado catalítico de etanol debido a su elevada área superficial y los valores que presenta para el volumen y el diámetro de poro; además permanece prácticamente estable en condiciones de atmósfera de O<sub>2</sub> e inerte, similar a las condiciones de reacción.

## Agradecimientos

Junta de Comunidades de Castilla La Mancha por su aportación al proyecto PBI07-0031-5471.

## Referencias

- [1] W. Cai, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, *Catalysis Communications*. 8 1588-1594 (2007).
- [2] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (13) 2367-2373 (2007).

## **DISEÑO DE UN SISTEMA DE BANCADA BASADO EN EL PROCESO WGS-MR CON CONEXIÓN AL PROCESO GICC DE ELCOGAS**

*M.J. Martín\*, N. Rojas, A. de Lucas, J.L. Valverde, Pedro Casero<sup>+</sup>, Francisco García<sup>+</sup>.  
Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Castilla-La Mancha. Avda. Camilo José Cela 12, 13071, Ciudad Real. @mjesus.martin@uclm.es  
<sup>+</sup>ELCOGAS S.A., Calzada de Calatrava a Puertollano, km. 27. 13500 Puertollano (Spain).*

### **Introducción**

Una de las grandes ventajas de la tecnología GICC (Gasificación Integrada en Ciclo Combinado) es su capacidad para generar no solo energía sino varios productos de interés industrial. Una vez que se ha producido la gasificación del combustible, el gas de síntesis obtenido (mezcla de H<sub>2</sub> y CO), puede valorizarse de múltiples formas. En las centrales GICC existentes en el mundo, esta valorización se centra exclusivamente en la generación de electricidad a través de la combustión de este gas en un ciclo combinado; sin embargo, a partir de dicho gas pueden obtenerse también una gran cantidad de productos, entre ellos hidrógeno.

El objetivo global del proyecto en el que se enmarca la presente investigación es el análisis tecnológico de alternativas de producción de H<sub>2</sub> a partir de la gasificación de combustibles fósiles y el diseño y construcción de un Equipo Básico de Investigación (EBI) donde llevar a cabo la alternativa elegida basada en el proceso de reformado catalítico con vapor de agua o WGS. Una aproximación para lograr el desplazamiento del equilibrio del lado del producto en la reacción WGS es el empleo de un reactor de membrana (WGSMR) que combina el proceso de reacción y el de separación de H<sub>2</sub> en un único reactor usando membranas cerámicas inorgánicas permeables al hidrógeno (Amelio y Monrrone, 2007). Aunque los resultados empleando las técnicas WGSMR son prometedores, la presencia del reactor de membrana genera algunos problemas técnicos por resolver. La tecnología está poco madura, especialmente en lo que se refiere a la manufactura de los módulos aunque exista experiencia a escala de laboratorio (Nathan y Nemoff, 2007).

### **Diseño del EBI**

El diseño del EBI se ha basado en la integración de un reactor de membrana y un reactor catalítico con los siguientes criterios:

- ÷ Modularidad de la instalación.
- ÷ Ajuste de la instalación a las condiciones de operación reales.
- ÷ Realización de ensayos de laboratorio en condiciones variadas de operación.
- ÷ Posibilidad de ensayos con gases ácidos.
- ÷ Posibilidad de traslado del EBI a las instalaciones de Elcogas (Puertollano) para la realización de ensayos en condiciones reales de proceso.

El enfriamiento intermedio entre los sistemas de reacción favorece el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la formación de productos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ), lográndose la mayor conversión posible de  $\text{CO}$ . El diseño permite la posibilidad de arrastre del permeado por membrana con vapor de agua, que posteriormente podría ser eliminado de la corriente de  $\text{H}_2$  permeado por condensación mediante un equipo de enfriamiento y separación (Bracht y Alderliesten, 1997).

Parte de las condiciones de diseño del EBI están determinadas por las condiciones del gas de síntesis del punto de conexión GICC, cuya composición será simulada en el laboratorio. Otro criterio a tener en cuenta a la hora de determinar los caudales de trabajo del EBI es el coste de los módulos de membrana. Teniendo en cuenta todos los criterios anteriores, se determinó que el caudal medio de trabajo del EBI fuera 1 L/min. El EBI está integrado por los siguientes elementos (Figura 1): sistema de alimentación de reactivos, sistema de acondicionamiento de reactivos, sistema de reacción WGS, sistema de reactor de membrana, sistema de acondicionamiento de las corrientes de rechazo y permeado, y sistema de análisis de productos.

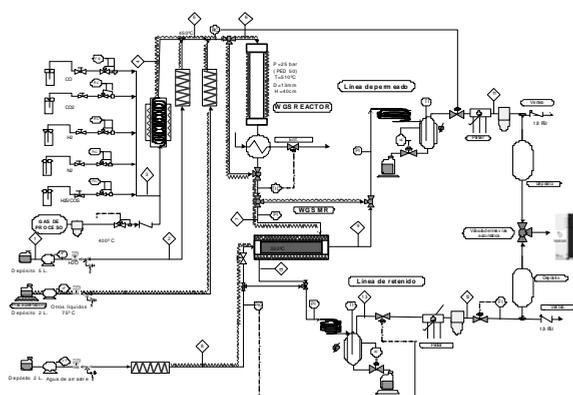


Figura 1. Diagrama del EBI.

El cálculo de los balances de materia y energía preliminares de la instalación, se ha basado tanto en simuladores comerciales (UNISIM licencia profesional), como en aplicaciones desarrolladas en Excel-VBA. Del simulador comercial UNISIM se han obtenido los balances de materia y energía de todos los elementos de la instalación excepto del reactor de membrana, ya que existe una limitación en el cálculo de este tipo de dispositivos en los simuladores comerciales. Por lo tanto, ha sido necesaria la construcción de una aplicación para determinar la evolución de la reacción y permeación en el sistema de membrana mediante programación en Visual Basic.

#### Agradecimientos

El equipo investigador agradece la financiación del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (a través del proyecto CENIT SPHERA) y de la empresa ELCOGAS S.A.

#### Referencias

- [1] M. Amelio, P. Monrrone. *Energy Conversion and Management*. Vol. 48. pp. 2680-2693 (2007).
- [2] W. Nathan, M. Nemoff. *Chemistry Review*. Vol. 107. pp. 4078-4110 (2007).
- [3] M. Bracht, P.T. Alderlieste. *Energy Convers.* Vol. 38. pp. S159-S164 (1997).

## CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL SOBRE DIFERENTES SISTEMAS BASADOS EN ÓXIDO DE MAGNESIO

*L. Álvarez, M.A. Aramendia, V. Borau, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano.  
Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie,  
14014-Córdoba. alberto.marinas@uco.es*

### Introducción

En comparación con la catálisis heterogénea ácida, la básica se encuentra mucho menos desarrollada, probablemente como resultado de i) el bajo precio de los hidróxidos sódico y potásico, catalizadores básicos más empleados; ii) la gran fuerza impulsora que la petroquímica ha ejercido tradicionalmente en la catálisis ácida; iii) la inestabilidad de los sistemas básicos al aire, debido a su tendencia a carbonatarse, con la consiguiente desactivación de los centros activos. No obstante, los requerimientos medioambientales invitan a la sustitución del NaOH y KOH por sistemas heterogéneos básicos que pueden ser empleados en reacciones de formación de enlaces C-C como la adición de Michael o la condensación de Knoevenagel [1-4]. Este último proceso supone la adición nucleófila sobre un carbonilo (de un aldehído o cetona) de un carbono activado (ácido) seguida de la pérdida de una molécula de agua.

En el presente trabajo se estudia la condensación de benzaldehído con malononitrilo y cianoacetato de etilo sobre óxido de magnesio sólo o dopado con calcio, lantano o potasio, con el fin de modificar sus propiedades básicas. Por otro lado, se estudia la posibilidad de promoción del proceso mediante el empleo de microondas.

### Experimental

Inicialmente se obtuvo un gel de magnesio mediante el procedimiento sol-gel, empleando nitrato de magnesio como precursor y  $\text{NH}_4\text{OH}$  5N como agente de precipitación ( $\text{pH}=10$ ). El gel obtenido se secó en estufa a  $110^\circ\text{C}$  y se le incorporó potasio, lantano o calcio mediante disolución en acetona de los correspondientes precursores, en forma de nitrato, seguida de rotaevaporación hasta sequedad. Finalmente, los sistemas resultantes se calcinaron a  $600^\circ\text{C}$  y se guardaron en un desecador hasta su uso. A efectos comparativos, se sintetizó un óxido de magnesio sin agente dopante. Las principales características correspondientes a la caracterización textural, estructural y químico-superficial de los sistemas aparecen resumidas en la Tabla 1.

La reacción de Knoevenagel se realizó i) mediante calentamiento en placa, a reflujo, en atmósfera de nitrógeno, partiendo de 17mL de 1,4-dioxano, 0,0155 moles de benzaldehído, 0,0332 moles de malononitrilo o etilcianoacetato y 275mg de catalizador, ii) en microondas, empleando un matraz de 10 mL, con una presión máxima de 50psi,  $110^\circ\text{C}$  y 200W de potencia, 2mL de 1,4-dioxano, 2,6 mmoles de benzaldehído; 5,5 mmoles de malononitrilo o etilcianoacetato y 46 mg de catalizador. Dado que los sistemas presentaron reacción en blanco en el cromatógrafo de gases, el proceso se siguió mediante HPLC-DAD, con confirmación de los productos por espectrometría de masas.

## Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados de actividad catalítica en la reacción de Knoevenagel para los catalizadores sintetizados. A partir de dichos resultados, se pueden extraer las siguientes conclusiones: 1) como era de esperar, las reacciones son más rápidas en malononitrilo que en etilcianoacetato, al originar el primero un carbanión más estable; 2) las microondas ejercen un importante efecto promotor de la reacción, en comparación con el simple calentamiento en placa; 3) el orden de velocidades iniciales sigue la secuencia:  $\text{MgOLaII} > \text{MgOKI} \approx \text{MgOCA} > \text{MgOKI} > \text{MgO} > \text{MgOLaI}$ . Así, el dopado con potasio, calcio o lantano tuvo un efecto beneficioso en la reacción, probablemente consecuencia de una mayor fortaleza básica. Además, de entre los sistemas dopados, los más activos fueron los que presentaron un menor contenido en lantano y potasio. El muy diferente comportamiento del sistema MgOLaII respecto al MgOLaI podría deberse a la presencia, en este último, de la fase  $\text{La}(\text{OH})_3$  (ver Tabla 1) resultando en una pobre actividad catalítica.

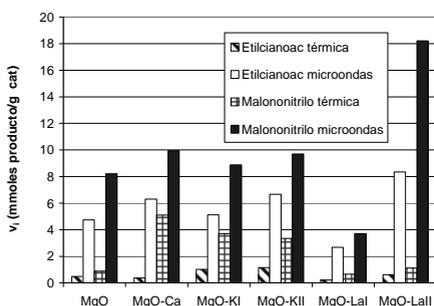


Figura 1. Resultados encontrados en la reacción de Knoevenagel con benzaldehído, expresados como velocidades iniciales.

Tabla 1. Principales características de los sistemas empleados

Catalizador	%Atómico (dopante/Mg)		Superficie específica	Fases cristalinas	Acidez ( $\mu\text{mol/g}$ )	Basicidad ( $\mu\text{mol/g}$ )
	Global (ICP-MS)	Superficial (EDX)	$S_{\text{BET}}$	Rayos X	TPD-piridina	TPD- $\text{CO}_2$
MgO	--	--	29	MgO periclase	6.0	209.7
MgO-Ca	16.7	6.7	13	MgO periclase+CaO (línea)	9.0	224.4
MgO-Lal	9.2	13.3	4	$\text{La}_2\text{O}_3$ hexagonal+ $\text{La}(\text{OH})_3$ hexagonal	0.7	161.4
MgOLaII	1.9	2.2	8	$\text{La}_2\text{O}_3$ hexagonal	4.2	123.0
MgO-KI	16.7	27.8*	20	MgO periclase+ $\text{KNO}_3$	13.0	40.7
MgO-KII	6.6	13.5*	34	MgO periclase+ $\text{KNO}_3$	15.8	41.2

\*la composición superficial de estos sistemas es muy heterogénea, pudiendo encontrar zonas con un 1% atómico K/Mg y otras con hasta un 30%.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICINN (Proyectos CTQ2007-65754 y CTQ2008-01330), Junta de Andalucía (FQM-2695 y FQM-3931) y Fondos FEDER.

## Referencias

- [1] A. Corma, S. Iborra, *Adv. Catal.* 49, 239 (2006).
- [2] A. Marinas, J. M. Marinas, M. A. Aramendía, F. J. Urbano: *en: New Developments in Catalysis Research*. Editor: Lawrence P. Bevy, 2005, Nova Science Publishers, Inc, 85-127.
- [3] F. Figueras, M.L. Kantam, B.M. Choudary, *Current Org. Chem.* 10, 1627 (2006).
- [4] Y. Ono, *J. Catal.* 216, 406 (2003).

## OXIDACIÓN COMPLETA DE METANO CON CATALIZADORES DE Pd-Pt/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A BAJAS TEMPERATURAS

*R. Gómez-Pimpollo\*, C. Jimenez-Borja, F. Dorado, J.L. Valverde. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Castilla-La Mancha. Avda. Camilo José Cela 12, 13071, Ciudad Real.  
Email: rocio.gomezpimpollo@uclm.es.*

### Introducción

Los problemas medio ambientales y de salud ligados a la polución causada por industrias y gases de automóviles han provocado la necesidad de imponer mayores restricciones para controlar la emisión de gases contaminantes, tales como los NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y gases de efecto invernadero. El metano es uno de estos últimos que suscita mayor interés, debido a su potente efecto invernadero (23 veces mayor que el dióxido de carbono) y su largo tiempo de vida en la atmósfera (12 años).

La combustión catalítica del metano se ha convertido en una atractiva forma de abordar este problema, ya que además de controlar la emisión de metano se consigue la producción de energía. Los catalizadores de paladio han demostrado ser de los más activos para este fin, aunque presentan diversos problemas que limitan su uso: gran sensibilidad al agua y sulfuro, comportamiento fuertemente influido por el tipo de soporte, e insuficiente estabilidad para mantener una adecuada conversión de metano. Ante estos problemas una posible solución es la adición de metales para formar catalizadores bimetalicos que permitan mejorar tanto la actividad como la estabilidad.

Por esta razón, en este estudio se ha investigado la oxidación catalítica de metano utilizando catalizadores bimetalicos de Pt-Pd a bajas temperaturas.

### Procedimiento experimental

Los catalizadores fueron preparados soportando Pt y Pd sobre  $\gamma$ -Alúmina. La incorporación del paladio se realizó mediante impregnación con una disolución acuosa de [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, para dar un contenido final del 1,5% en peso de Pd. Posteriormente los catalizadores fueron secados durante toda la noche a 120 °C y calcinados en aire a 500 °C una hora. Para la preparación de los catalizadores bimetalicos se utilizaron sucesivas impregnaciones de [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> variando la concentración entre el 0 y 1% en peso, y repitiendo de nuevo el proceso de secado y calcinación. Se utilizó la técnica ICP para verificar la cantidad de metal impregnado. Por último, las características superficiales de los catalizadores preparados fueron determinadas mediante BET, TPR y quimisorción.

La actividad catalítica se examinó en un reactor de lecho fijo con un contenido de catalizador de 0,8 mg. La reacción se llevó a cabo de forma directa sin ningún tipo de pretratamiento previo del catalizador. Los gases de reacción consistieron en una mezcla de 5000 ppm de CH<sub>4</sub> y 2500 ppm de O<sub>2</sub> en una corriente de He. La velocidad espacial fue de 18000 h<sup>-1</sup>. Los gases resultantes de la reacción fueron analizados en un analizador de infrarrojos y un microcromatógrafo de gases.

## Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en la combustión catalítica de metano con diferentes catalizadores se muestran en la Figura 1. En esta figura se puede observar cómo el TOF respecto a las moléculas de metano aumenta con la temperatura, y cómo la adición de platino incrementa la actividad catalítica en condiciones de reacción a baja temperatura. Sin embargo, se aprecia que los catalizadores con un contenido en Pt del 0,5% y 1% poseen un mismo perfil de combustión, existiendo por tanto un óptimo en la cantidad de platino. La mejora de la actividad catalítica puede ser debida a que la adición de Pt favorece la dispersión de las partículas sobre el soporte y ralentiza la sinterización de las especies de Pd y PdO.

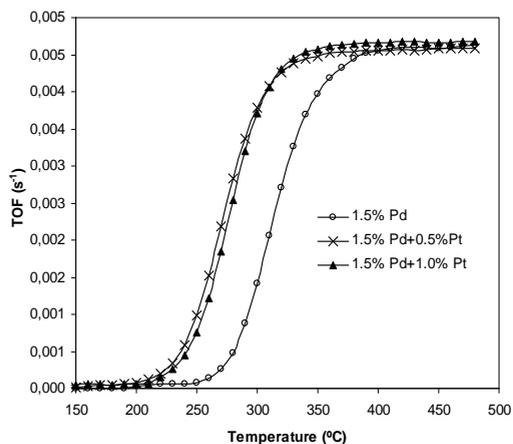


Figura 1. Efecto de la adición de platino en la combustión catalítica de metano con catalizadores de Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Alimento: 5000 ppm CH<sub>4</sub> and 25000 ppm O<sub>2</sub>.

## Agradecimientos

Al Ministerio de Ciencia e Innovación de España (proyecto CTQ 2077-62512)

## Referencias

- [1] T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary. *Appl. Catal. A* 234 (2002) 1-23
- [2] K. Person, A. Ersson, S. Colussi, A. Trovarelli, S. G. Järas, *Appl. Catal. B* 66 (2006) 175-185
- [3] K. Person, A. Ersson, K. Jansson, N. Iverlund, S. G. Järas, *J. Catal.* 231 (2005) 139-150
- [4] P. Gélín, M. Primet. *Appl. Catal. B* 39 (2002) 1-37

## PLATINO SOPORTADO SOBRE CARBÓN PARA REDUCCIÓN DE CETONAS POR TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

Francisco Alonso<sup>b</sup>, Paola Riente<sup>b</sup>, Francisco Rodríguez Reinoso<sup>a</sup>, Javier Ruiz Martínez<sup>a</sup>,  
Antonio Sepúlveda Escribano<sup>a</sup>, Miguel Yus<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Materiales Avanzados. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080 Alicante, España

<sup>b</sup>Departamento de Química Orgánica. Universidad de Alicante, Apartado 99, 03080 Alicante, España.

@:javier.ruiz@ua.es

### Introducción

La reducción de compuestos orgánicos mediante transferencia de hidrógeno tiene varias ventajas con respecto a otros tipos de reducciones [1], como: a) el donador de hidrógeno se puede manipular fácilmente (no se necesitan balas de gases), es barato y no contamina (por ejemplo, 2-propanol), b) se minimizan riesgos, c) las condiciones suaves de reacción pueden aumentar la selectividad hacia ciertos compuestos y, d) se puede conseguir la transferencia de hidrógeno asimétrica catalítica en presencia de ligandos quirales.

La hidrogenación de grupos carbonilo en compuestos orgánicos, utilizando 2-propanol como donador de hidrógeno, se ha realiza habitualmente en condiciones homogéneas, utilizando como catalizadores complejos de metales nobles. Los catalizadores que han resultado más activos han sido los basados en metales nobles como el rutenio, rodio e iridio. Sin embargo, no se ha prestado mucha atención a la hidrogenación por transferencia de hidrógeno de compuestos carbonílicos utilizando catalizadores heterogéneos.

Los catalizadores heterogéneos presentan varias ventajas con respecto a los homogéneos, como su facilidad de separación, la posibilidad de reutilización y su estabilidad [2]. Por todo esto y basandonos en resultados previos con un catalizador de Pt/TiO<sub>2</sub> [3], en este trabajo se ha preparado un catalizador heterogéneo de platino soportado en carbón para su uso en la hidrogenación de diferentes cetonas aromáticas mediante transferencia de hidrógeno con 2-propanol.

### Experimental

El catalizador se preparó por impregnación de un soporte de carbón activado (RGC 3, de MeadWestvaco), con una disolución de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O en acetona, para obtener una carga de platino del 1,5 % en peso. La suspensión formada se agitó y el disolvente se evaporó en vacío en un rotavapor a temperatura ambiente. Luego se secó a 110 °C durante 24 h y, por último, se trató en flujo de He, a 400 °C, durante 4 h.

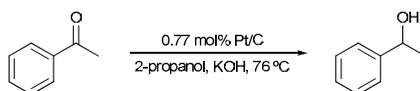
Previo a la reacción, el catalizador se redujo a 200 ó 500 °C en hidrógeno durante 1 h. Después se hizo vacío 15 min y se pasó una corriente de helio de alta pureza durante 1 h por el catalizador a la temperatura de reducción, para eliminar el hidrógeno quimisorbido. El catalizador se selló en una cápsula de Pyrex en helio de alta pureza, que fue rota sobre 2-propanol para evitar contaminaciones.

La cetona y KOH se añadieron a la suspensión del catalizador en 2-propanol en atmósfera de argón. La mezcla se calentó a 76 °C y se analizaron los productos de la reacción por cromatografía de gases. Para la reutilización del catalizador se decantó la suspensión, se eliminó el sobrenadante, se lavó tres veces con 2-propanol, y se añadió más 2-propanol, cetona y KOH.

## Resultados

La actividad catalítica del catalizador reducido a 200 y a 500 °C se estudió en la reducción de acetofenona (Tabla 1). Se obtuvieron buenas selectividades hacia el alcohol deseado (1-feniletanol) con el catalizador reducido a 200 °C. Sin embargo, no se pudo reutilizar (entradas 1 y 2). Al reducir el catalizador a 500 °C no solo se consiguió una mayor actividad catalítica, sino que además se pudo reutilizar el catalizador durante 8 ciclos sin que se produjera una pérdida de su alta actividad (entradas 3-10).

Tabla 1. Reducción por transferencia de hidrógeno de acetofenona con catalizador Pt/C en 2-propanol



Entrada	Ciclo	Pt/C	Tiempo, h	Rendimiento, %
1	1	Red. 200 °C	6	78
2	2	Red. 200 °C	6	0
3	1	Red. 500 °C	7	84
4	2	Red. 500 °C	7	88
5	3	Red. 500 °C	7	88
6	4	Red. 500 °C	7	77
7	5	Red. 500 °C	7	84
8	6	Red. 500 °C	7	83
9	7	Red. 500 °C	7	91
10	8	Red. 500 °C	7	84
11	9	Red. 500 °C	7	39

Para probar la capacidad de reutilización del catalizador, se intentó hidrogenar diferentes tipos de sustratos con el mismo catalizador Pt/C reducido a 500 °C. Se consiguió reducir hasta 6 tipos de cetonas aromáticas diferentes reutilizando el catalizador.

## Conclusiones

Se ha conseguido preparar un catalizador de platino sobre carbón activado con alta actividad y reutilizable para la reducción por transferencia de hidrógeno de cetonas aromáticas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia [proyectos CTQ2007-65218 y Consolider Ingenio 2010-CSD2007-00006) y una beca predoctoral (P.R.) y de la Generalitat Valenciana (ACOMP2007-049). También agradecen a la compañía MeadWestvaco por el suministro del carbón RGC-30.

## Referencias

- [1] R. A. W. Johnstone and A. H. Wilby, *Chem. Rev.*, 1985, 85, 129; J.-E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.*, 2002, 652, 105.
- [2] K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki and K. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2006, 79, 981.
- [3] F. Alonso, P. Riente, F. Rodríguez-Reinoso, J. Ruiz-Martínez, A. Sepúlveda-Escribano, M. Yus, *J. Catal.*, 2008, 260, 113.

## UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES NÍQUEL SAPONITA EN LA OBTENCIÓN DE AROMA DE ROSAS

*I. Vicente, P. Salagre, Y. Cesteros, Facultad de Química, Universidad Rovira i Virgili, C/Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona. @: isabel.vicente@urv.cat*

### Introducción

El aroma de rosas, muy utilizado en la industria de perfumería, cosmética y alimentaria tiene como componente mayoritario el 2-feniletanol (2-FE). Este producto se ha obtenido tradicionalmente con procesos que implican la generación de una gran cantidad de residuos. La hidrogenación catalítica del óxido de estireno (OE) es una alternativa más limpia al proceso industrial. Esta reacción ha sido estudiada desde los años 50 obteniendo resultados relativamente buenos con catalizadores másicos de níquel, paladio o platino. En esta reacción los catalizadores de níquel presentan una elevada actividad y selectividad a 2-FE cuando pequeñas partículas metálicas están influenciadas por centros básicos débiles [1]. En estudios posteriores se ha visto la viabilidad de utilizar catalizadores de níquel soportados en arcillas como la hectorita, obteniéndose altas conversiones y selectividades a 2-FE. Estos catalizadores presentan cierto grado de desactivación debido a la presencia de centros ácidos. La saponita es una esmectita trioctaédrica 2:1 que se encuentra de forma natural y cuya fórmula general es  $M^{n+}_{x/n}[Mg_6](Si_{8-x}Al_x)(OH)_4 \cdot YH_2O$ . Hemos conseguido sintetizar esta arcilla mediante tratamiento hidrotérmico en un horno microondas, obteniendo en corto tiempo un material reproducible. Nuestro objetivo es estudiar la utilización de este nuevo material como soporte para catalizadores de níquel en la reacción de hidrogenación de óxido de estireno.

### Parte experimental

La saponita se preparó sustituyendo la etapa de envejecimiento convencional [2] por tratamiento hidrotérmico en microondas. Una suspensión acuosa al 3% en lodos de  $(CH_3COO)_2Mg$ ,  $(CH_3COO)_2AlOH$  y  $NH_3(ac)$  ( $Si^{4+}/Al_3^+/Mg^{2+}/M^+ \rightarrow 15/2,5/12,5/8$ ) se mantuvo en agitación durante 2 h y posteriormente se envejeció en reactor cerrado en microondas a 453 K durante 6 h obteniéndose S. El níquel se introdujo en la saponita bien por intercambio catiónico con una solución de  $Ni^{2+}$  ( $Ni^{2+}c/S$ ) o mediante impregnación de S con  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (20% Ni) obteniéndose  $Ni^{2+}p/S$ . El catalizador **Nic/S-R1** se obtuvo por reducción de  $Ni^{2+}c/S$  con hidracina [3] mientras que los catalizadores **Nic/S-R2** y **Nip/S-R2** se obtuvieron por reducción de los precursores con  $H_2$ . Las muestras se caracterizaron mediante XRD, fisisorción de nitrógeno, SEM, TEM y determinación de CEC. Se llevaron a cabo tests catalíticos de catalizadores y precursores a 298 K utilizando 1-3 g de muestra, 100 ml de etanol, 2 mmol de óxido de estireno y un flujo de 2 ml/s bajo agitación mecánica. Se tomó muestra cada hora durante 6 h. Además, se ha estudiado la vida de uno de los catalizadores reutilizándolo cinco veces.

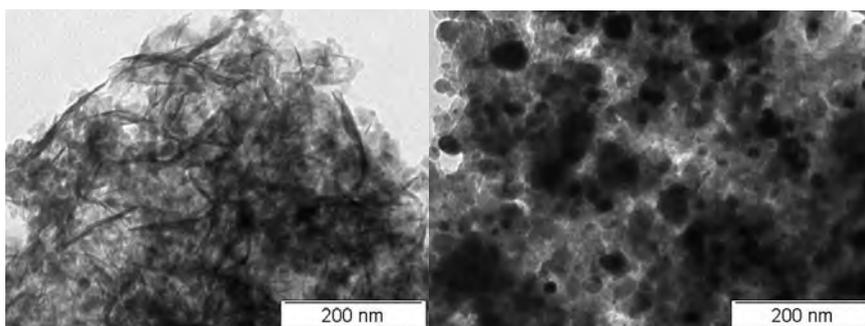
### Resultados y Discusión

Los datos de caracterización de la saponita sintetizada se presentan en la tabla 1. Este soporte tiene un área superficial bastante elevada justificada por una cierta

Tabla 1 Datos de caracterización por EDS, determinación de CEC, fisisorción de  $N_2$  y XRD de S.

Relación Si/Mg*	Relación Si/Al*	CEC meq/100g	Área BET, $m^2/g$	d(006) nm
4,1 (1,2)	11,2(5,8)	56	270	0,153

\* (Entre paréntesis) Relación de los reactivos de partida


 Figura 1a) Micrografía de **S** (x100K).

 1b) Micrografía de **Nip/S-R2** (x100k).

disgregación de las láminas del material como se puede apreciar en la figura 1a. La figura 1b muestra el recubrimiento de la saponita por la fase metálica en el catalizador **Nip/S-R2**.

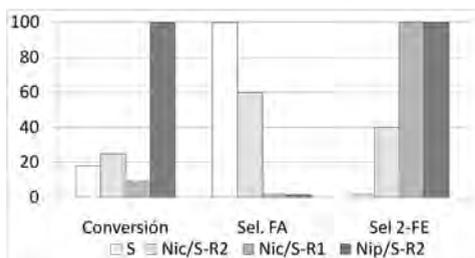


Figura 2.- Resultados de la catálisis a 2 h de reacción.

Los resultados catalíticos del precursor **S** y de los catalizadores se muestran en la figura 2. En el medio de reacción los centros ácidos de Brønsted de la muestra **S** catalizan la isomerización de óxido de estireno a fenilacetaldehído (FA). Sin embargo, se observa desactivación a partir de las 2 h de reacción probablemente debido a productos de condensación formados por los centros ácidos. En **Nic/S-R2** los centros metálicos catalizan la reacción de hidrogenación pero

simultáneamente los centros ácidos presentes catalizan la formación de FA y probablemente la de productos de condensación que desactivan el catalizador. Cuando se utiliza la hidracina como agente reductor del  $\text{Ni}^{2+}$  (**Nic/S-R1**), se da la formación de 2-FE con un 100% de selectividad. La baja conversión y la alta selectividad puede ser debida al bloqueo de centros metálicos y ácidos por hidracina residual. Cuando probamos el catalizador **Nip/S-R2** se obtiene una conversión total con una selectividad del 100% hacia 2-FE después de 1 h de reacción siendo capaz de reducir incluso el fenilacetaldehído. Este comportamiento se mantiene después de 5 reutilizaciones.

## Conclusiones

Se ha observado una competición entre los centros ácidos y metálicos de los catalizadores. La desactivación de los centros ácidos por su interacción con hidracina o por recubrimiento con la fase metálica hace que la selectividad hacia 2-feniletanol sea total. La hidracina en exceso también bloquea los centros metálicos resultando en una baja conversión.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda del Ministerio de Ciencia e Innovación (AP2006-00835) y la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia y los fondos FEDER (CTQ2005-02384/PPQ), para la realización de este trabajo.

## Referencias

- [1] O. Bergada, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina and J. E. Sueiras *Appl. Catal. A*, 272, 125 (2004).
- [2] B. M. Jaber, J. Miéhe-Brendlé. *C. R. Chimie*, 8, 229 (2005).
- [3] L., Zhiyu, H. Chenghui, S. Jianyi, *J. Mater. Sci.*, 41, 3473 (2006).

## ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE FENOL EN FASE ACUOSA SOBRE MATERIALES CARBONOSOS NANOESTRUCTURADOS

Angel Maroto-Valiente<sup>1,3</sup>, María Soria-Sanchez<sup>1</sup>, Jesús Álvarez Rodríguez<sup>1</sup>, Vicenta Muñoz<sup>1,3</sup>,  
Inmaculada Rodríguez-Ramos<sup>1,3</sup>, Antonio Guerrero-Ruiz<sup>1,3</sup>

1 Dpto. Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, P<sup>o</sup> Senda del Rey, 9, 28040 Madrid

2 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie, 2, 28049 Madrid, Spain

3 Grupo de Diseño y Aplicación de Catalizadores Heterogéneos, Unidad Asociada UNED-ICP (CSIC)

e-mail: amaroto@ccia.uned.es

### Introducción

Entre los contaminantes más habituales presentes en el agua se encuentran bastantes de origen orgánico, poseyendo bastantes de ellos anillos aromáticos en su estructura molecular. Esos compuestos son especialmente difíciles de eliminar por tratamientos biológicos, por lo que se ha sugerido la aplicación de la oxidación en fase acuosa, preferentemente vía catalítica (CWAO), para su degradación [1-3]. Con el objetivo de profundizar en el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos que permitan trabajar en condiciones más suaves, se ha considerado el uso de materiales carbonosos como soportes. Normalmente, dichos soportes son funcionalizados con el objetivo de mejorar el anclaje de la fase activa, y así minimizar los riesgos de lixiviación. Asimismo, estos materiales han sido ensayados como catalizadores en la CWAO observándose un aumento de su actividad después de ser sometidos a pretratamientos de oxidación [4-6]. En este sentido, este trabajo pretende evaluar el efecto de los tratamientos de oxidación en el comportamiento catalítico de distintos tipos de materiales carbonosos nanoestructurados aplicables en la oxidación de fenol disuelto en agua.

### Experimental

Los materiales carbonosos empleados en los ensayos catalíticos: fueron nanofibras de carbono (CNFs) comerciales (Pyrograph PR24-HHT-LD), grafito comercial de alta área superficial cercana a los 300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (Lonza, HSAG) y nanotubos de carbono multipared (MWCNTs) preparados mediante el método del catalizador flotante [7]. El HSAG se calentó en un horno tubular a 1173 K durante 60 min en corriente de helio (100 mL/min). Tanto el HSAG tratado térmicamente como las CNFs se trataron con HNO<sub>3</sub> diluido (10% v/v) agitando a 348 K hasta evaporación. La relación de carbón en HNO<sub>3</sub> diluido fue de 1g/10 mL. Este tratamiento se repitió tres veces. Los MWCNTs (1 g) se trataron con HNO<sub>3</sub> (1000 cm<sup>3</sup>) concentrado (65%) a reflujo durante 72 h. Todas las muestras oxidadas (CNFs-OX, MWCNTs-Ox y HSAG-Ox) se lavaron con agua bidestilada en un soxhlet y se secaron a 383 K en vacío. La reacción de oxidación de fenol se llevó a cabo en un autoclave a presión. En él se introdujeron 160 mL de una disolución acuosa de 22 mmol/L de fenol y 4 g/l de catalizador. Después de calentar el autoclave a 140 °C, se introdujo O<sub>2</sub> a una presión de 20 bar. La composición de la fase líquida se analizó mediante un HPLC con detector UV (Thermo 600LP) y usando cromatografía de gases (Varian 3800) con detector TCD para la fase gas. Estos análisis posibilitaron el seguimiento de la variación de la conversión y la mineralización del fenol simultáneamente, así como la detección de los subproductos de reacción. Todos los materiales se caracterizaron mediante XPS, FTIR-ATR y

TG-DTG antes y después de ser utilizados en la reacción. También se utilizaron las microscopía de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) para el análisis de las muestras de CNFs y MWCNTs

## Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra la influencia de la estructura de los materiales carbonosos y de sus tratamientos en la evolución de la conversión y mineralización de fenol con el tiempo. El tratamiento con  $\text{HNO}_3$  supone un significativo incremento en la actividad catalítica en las nanofibras de carbono (CNFs-Ox). Este fenómeno puede ser explicado por la participación de los grupos carboxílicos como activadores de la adsorción y descomposición del oxígeno [5-6]. El análisis de la transición O1s en los XPS confirmó la presencia de estos grupos, y paralelamente mostró una mayor concentración de átomos de oxígeno de carácter carboxílico en la muestra CNFs-Ox respecto a la detectada en MWCNTs-Ox y HSAG-Ox. Este fenómeno probablemente explica la desactivación observada en muestras, dado que el tratamiento con  $\text{HNO}_3$  no supuso, preferentemente, la inserción de grupos carboxílicos. El análisis termogravimétrico del tratamiento en aire a altas temperaturas (hasta  $1000^\circ\text{C}$ ) reveló una disminución del residuo en la muestra MWCNTs-Ox respecto al observado en los MWCNTs. Es decir, el tratamiento de oxidación probablemente causó la eliminación ó disolución de las partículas de hierro, provenientes del proceso de preparación de los nanotubos de carbono. Por tanto, la presencia de este metal en los MWCNTs sin tratar, probablemente es la causa de la mayor conversión y mineralización de fenol observada en esta muestra respecto los MWCNTs-Ox (Figura 1).

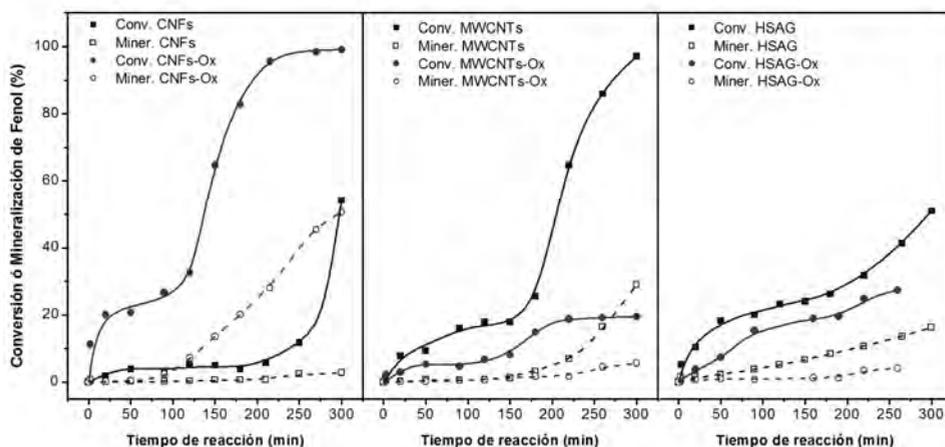


Figura 1.- Evolución con el tiempo de la conversión y mineralización de fenol.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación DEL MEC (PROYECTO CTQ2005-09105-CO4-01/PPQ).

## Referencias

- [1] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, *Chemosphere* 48(10) 1047 (2002).
- [2] F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, C Bengoa, A. Eftaxias, A. Fabregat, *Top Catal* 33(1-4) 3 (2005).
- [3] J. Levec, A. Pintar, *Catal Today* 124(3-4) 172 (2007).
- [4] M. Santiago, F. Stüber, A. Fortuny, A. Fabregat, J. Font *Carbon* 43, 2134 (2005).
- [5] S. Yang, W. Zhu, X. Li, J. Wang and Y. Zhou, *Catal. Comm.* 8, 2059(2007).
- [6] S. Yang, X. Li, W. Zhu, J. Wang and C. Descorme, *Carbon* 46, 445 (2008).
- [7] P. Sampedro-Tejedor, A. Maroto-Valiente, D.M.Nevskaia, V. Munoz, I. Rodríguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz, *Diamond Relat. Mater.* 16, 542 (2007).

## **PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE TRANSESTERIFICACIÓN IN SITU DE SEMILLAS DE GRANILLA Y GIRASOL ALTO OLEICO**

*C. M. Fernández @, A. Casas, M. J. Ramos, A. Pérez, J. F. Rodríguez, Departamento de Ingeniería química, Instituto de Tecnología Química y Medioambiental (ITQUIMA), Universidad de Castilla la Mancha, Avda. Camilo José Cela, s/n, 13071, Ciudad Real*  
*@: [Carmenm.fmarchante@uclm.es](mailto:Carmenm.fmarchante@uclm.es)*

### **Introducción**

La Comunidad de Castilla-La Mancha es la principal productora de vino de nuestro país, con una producción anual superior a 3 millones de toneladas. Esta actividad genera un residuo conocido como granilla, cuya revalorización habitual consiste en su uso como combustible de calderas. En España el cultivo más extendido y aprovechable para la producción de biodiesel es el girasol. Castilla La-Mancha produjo en la campaña 2007/08 135.000 Tm de esta planta oleaginosa.

En esta investigación se plantea el uso de semillas de granilla y de girasol alto oleico para la producción de biodiesel [1]. Tradicionalmente, la síntesis de los ésteres alquílicos se lleva a cabo mediante una reacción de transesterificación del aceite vegetal en presencia de un catalizador básico. En primer lugar, es necesario extraer con disolventes el aceite de la semilla. A continuación, el aceite crudo es sometido a un proceso de refinado y, finalmente, se realiza su transesterificación mediante catálisis básica en presencia de un alcohol (metanol). Tratando de simplificar el proceso Harrington y col. [2] propusieron realizar la transesterificación de la semilla in situ, utilizando como catalizador ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente Haas y col. [3, 4] llegaron a la conclusión de que el proceso también es viable con semilla de soja y empleando catálisis básica.

### **Procedimiento experimental**

En primer lugar, se molieron las semillas hasta obtener un diámetro de partícula inferior a 2 mm. Seguidamente, éstas se desecaron durante 24 h (a 60°C) para reducir su humedad hasta el 2,5 % en peso. Finalmente, se procedió a transesterificar la semilla seca y molida. La síntesis se realizó con dos hidróxidos y un alcóxido. Se ensayaron dos concentraciones, dos temperaturas, la influencia de la maceración previa de la semilla con metanol y la presencia de hexano como cosolvente. Terminada la reacción, la semilla se filtró y se lavó con metanol. En la Tabla 1 se indican las variables de proceso ensayadas, rendimientos, conversiones y la estabilidad a la oxidación del biodiesel. El contenido en ésteres metílicos y la estabilidad a la oxidación se determinaron mediante las normas UNE-EN 14103 y UNE-EN 14112.

### **Resultados y discusión**

Si se comparan los rendimientos de esta técnica con las extracciones convencionales de aceite (18,4 % peso y 33,3 % peso para granilla y para el girasol alto oleico) no se alcanzan rendimientos elevados (Tabla 1).

Las mejores condiciones para ambas semillas son: 50 g de semilla, 180 ml metanol, CH<sub>3</sub>OK 0,1 N, 50 °C y 10 horas de reacción. Sin embargo, la estabilidad a la oxidación es excelente, unas tres veces superior a lo especificado en la norma UNE-EN 14214 (mínimo 6 horas). Esto puede ser debido a que la temperatura de la transesterificación in situ es más moderada que la de extracción con hexano (69 °C) y al uso de metanol. La mejora de la estabilidad a la oxidación es debida a capacidad del metanol para extraer compuestos fenólicos con características antioxidantes, Maier y col. [5].

Tabla 1. Resultados de la transesterificación in situ de la granilla de la uva y de las semillas de girasol alto oleico

Semilla (50 g)	Metanol (mL)	Catalizador (N)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento extracción (% peso)	Esteres Metílicos (% peso)	Estabilidad a la Oxidación (h)
Granilla	180	NaOH (0,1)	35	16	8,4	89,3	22,5
Granilla	180	NaOH (0,1)	50	16	7,6	87,0	20,2
Granilla	180	KOH (0,1)	35	10	6,4	91,1	23,5
Granilla	180	KOH (0,4)	50	10	10,0	95,5	21,5
Granilla	180	CH <sub>3</sub> OK(0,1)	50	10	10,3	93,2	20,0
Granilla*	180	CH <sub>3</sub> OK(0,1)	50	10	5,9	89,5	28,0
Girasol	180	CH <sub>3</sub> OK(0,1)	35	10	16,3	92,5	18,2
Girasol	180	CH <sub>3</sub> OK(0,1)	50	10	19,8	93,7	17,9
Girasol*	180	CH <sub>3</sub> OK(0,1)	50	10	10,3	91,3	19,2
Girasol	135(+45)**	CH <sub>3</sub> OK(0,1)	50	10	8,3	89,2	17,5
Girasol	90(+90)**	CH <sub>3</sub> OK(0,1)	50	10	23,7	71,3	17,3
Girasol	45(+135)**	CH <sub>3</sub> OK(0,1)	50	10	26,6	25,3	17,0

\*24h de maceración de la semilla en 180 ml de metanol previo a la reacción

\*\* (hexano como cosolvente)

### Agradecimientos

A la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (Proyecto PIB07-0031-5471) y a las empresas colaboradoras con este proyecto CRISVE y ALVINESA.

### Referencias

- [1] M. J. Ramos, C. M. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez, A. Pérez. *Bioresour. Technol.* 100, 261-268, (2009).
- [2] K. J. Harrington, C. D'Arcy-Evans. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24, 314-318, (1985)
- [3] M. J. Haas, K. M. Scott. *JAOCs* 84, 197-204, (2007).
- [4] M. J. Haas, K. M. Scott, W. N. Marmen, T. A. Foglia T. A. *JAOCs* 81, 83-89, (2004)
- [5] T. Maier, A. Schieber, D. Kammerer, R. Carle, *Food Chemistry* 112, 551-559, (2009).

## REACCIÓN WGS A ESCALA PILOTO DE UNA CORRIENTE DE GASIFICACIÓN DE ELCOGAS

*A.R.de la Osa\*, A.de Lucas, A.Romero, F.García-Peña<sup>+</sup>, P.Casero<sup>+</sup>, J. L.Valverde, P.Sánchez*  
*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Avenida Camilo José Cela, 12, 13071, Ciudad Real. <sup>+</sup>ELCOGAS. Ctra. Calzada de Calatrava, 27, 13500 Puertollano, Ciudad Real. e-mail: AnaRaquel.Osa@uclm.es*

### Introducción

En la década de los 80 aumentó la preocupación por el calentamiento global y el cambio climático, causados principalmente por las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, resultado del consumo de combustibles fósiles. Esta preocupación dio lugar al protocolo de Kyoto cuya finalidad fue establecer unos objetivos de reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> antropogénico, a través de soluciones efectivas a un coste asumible. [1,2]

La tecnología GICC, en la que se basan las plantas de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado existentes, posee claras ventajas medioambientales respecto a las plantas tradicionales de gasificación de carbón (emiten cantidades insignificantes de NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>), siendo considerada el método más limpio y eficiente para la producción de energía eléctrica a partir del carbón.

Una de las alternativas energéticas más estudiadas en la actualidad consiste en la transformación de la energía presente en los combustibles fósiles a hidrógeno. La tecnología más extendida para la producción de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> a partir de gas de síntesis es el reformado con vapor de agua o reacción Water Gas Shift (WGS).

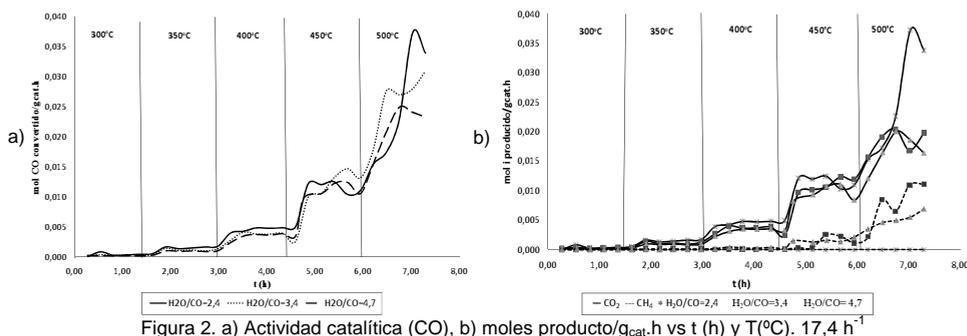
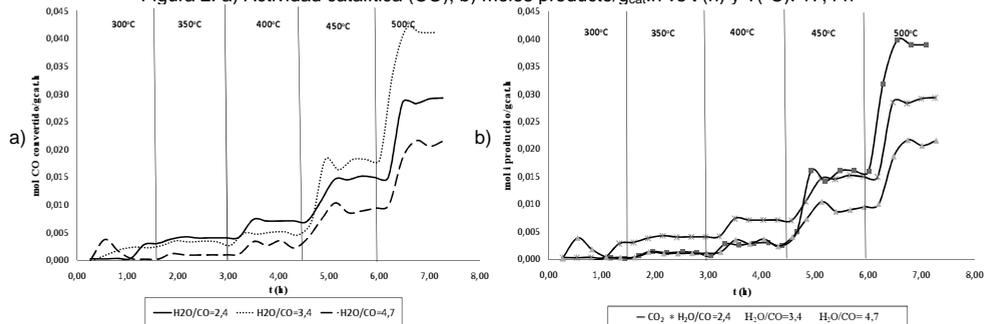
En este trabajo se estudia el proceso catalítico (empleando un determinado catalizador comercial) de producción de hidrógeno mediante la reacción WGS a escala piloto, alimentando una corriente sintética de composición equivalente a la resultante de la gasificación de carbón de la central térmica de ELCOGAS.

### Experimental

La experimentación se ha llevado a cabo empleando un catalizador comercial y un reactor de lecho fijo, fabricado en Inconel, de 1 m de longitud y 17,7 mm de diámetro, a 19 bar alimentando una corriente sintética de gas seco cuya composición viene fijada por ELCOGAS. Se estudió un rango de temperaturas: 300-500°C y relaciones H<sub>2</sub>O/CO: 2,4-4,7, para dos valores diferentes de velocidad espacial ( $g_{alimento}/g_{cat}\cdot h$ ), y un tiempo de reacción de 90 min.

### Resultados y Discusión

Las Figuras 2, 3 y 4 muestran los resultados obtenidos.


 Figura 2. a) Actividad catalítica (CO), b) moles producto/g<sub>cat</sub>.h vs t (h) y T(°C). 17,4 h<sup>-1</sup>

 Figura 3. a) Actividad catalítica (CO), b) moles productos/g<sub>cat</sub>.h vs t (h) y T(°C). 26,6 h<sup>-1</sup>

Las Figuras 2 y 3a) muestran que, aunque la termodinámica de la reacción no está favorecida por la temperatura, la cinética aumenta con el aumento de la misma, aumentando la actividad catalítica. En la Figura 2a) se observa que, a medida que aumenta la relación  $H_2O/CO$  disminuye la actividad catalítica, lo que puede ser debido a un posible envenenamiento del catalizador por exceso de  $H_2O$ , puesto que elevadas presiones parciales de agua provocan una rápida desactivación [3]. Sin embargo, en la Figura 3a) la mejor actividad catalítica se obtiene con la relación  $H_2O/CO=3,4$ . En la Figura b) se observa que, para este valor de velocidad espacial no se produce  $CH_4$  como subproducto, al igual que ocurre para  $H_2O/CO=2,4$  con menor velocidad espacial.

## Conclusiones

La actividad catalítica aumenta con la temperatura obteniendo su máximo a  $500^\circ C$ , para los dos valores de velocidad espacial ensayados. Para la menor velocidad espacial, el mejor resultado de actividad catalítica se obtiene con la relación  $H_2O/CO=2,4$ , mientras que para mayor velocidad espacial se requiere una relación  $H_2O/CO=3,4$ . A valores menores de velocidad espacial, aumenta la proporción de  $CH_4$  generado por la reacción secundaria de metanización.

## Agradecimientos

El equipo investigador agradece la financiación del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (a través del proyecto SINGULAR) y de la empresa ELCOGAS S.A.

## Referencias

- [1] T.B. Johansson, H. Kelly, A.K.N. Reddy, R.H. Williams. Renewables for fuel and electricity, UNCED (1992)
- [2] Shell Intenational (2001) Energy Needs, Choices and Possibilities-Scenarios to 2050.
- [3] A.M. Hilmen, D. Schanke, K.F. Hanssen, A. Holmen. Appl Catal. A: General 186 (1999) 169.

## **EMPLEO DE HIDROTALCITAS Mg-Al REHIDRATADAS EN LA TRANSESTERIFICACIÓN CON METANOL DE ACEITE DE GIRASOL**

*A. Navajas<sup>a</sup>, I. Campo<sup>a</sup>, R. Jiménez<sup>a</sup>, J. Echave<sup>b</sup>, O. Sanz<sup>b</sup>, M. Montes<sup>b</sup>, G. Arzamendi<sup>a</sup>, L.M. Gandía<sup>a</sup>; <sup>a</sup> Departamento de Química Aplicada, Edificio de Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía s/n, E-31006, Pamplona, España; <sup>b</sup> Departamento de Química Aplicada, Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián, Universidad del País Vasco, 20018, San Sebastián, España. E-mail: lgandia@unavarra.es*

### **Introducción**

El biodiesel se produce actualmente por transesterificación con metanol (metanólisis) de aceites vegetales usando hidróxidos o metóxidos de K y Na como catalizadores. Estos compuestos son muy activos pero presentan varios inconvenientes, muy especialmente, que no se pueden reutilizar. Como resultado, durante los últimos años ha crecido el interés por encontrar nuevos catalizadores heterogéneos activos y estables para esta aplicación. Las hidrotalcitas son hidróxidos laminares con propiedades básicas que pueden ser buenas candidatas para catalizar la reacción de transesterificación [1]. Su carácter básico puede incrementarse intercambiando los iones interlaminares por rehidratación [2]. En este trabajo se estudia el efecto de la rehidratación en la actividad de hidrotalcitas con distintas relaciones Mg-Al para la síntesis de biodiesel a partir de aceite de girasol y metanol.

### **Parte experimental**

Las hidrotalcitas con relaciones atómicas Mg/Al 3, 5, y 7, se sintetizaron por el método de coprecipitación a pH=10. Los sólidos obtenidos fueron filtrados, lavados y finalmente calcinados a 500 °C durante 6 h. La rehidratación se efectuó introduciendo los sólidos calcinados en agua desionizada en el punto de ebullición durante 0,5 h. Un sistema de reacción tipo carrusel Radley® Tornado IS6 fue utilizado para las reacciones de transesterificación, que se llevaron a cabo a 60 °C, usando 30 g de aceite, una relación molar metanol/aceite 12:1, y 2 % en peso de catalizador referido a la cantidad de aceite. Las muestras extraídas fueron analizadas con un equipo de cromatografía por exclusión de tamaño [3]. Las superficies BET se midieron con un equipo Micrometrics ASAP 2000. La difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo en un difractómetro PHILIPS X'PERT.

### **Resultados y discusión**

Las superficies BET aparecen en la Tabla 1. Durante la calcinación se forman óxidos de Mg y Al de alta superficie específica, y con la rehidratación se recupera la estructura de la hidrotalcita pero con baja superficie específica. En las Figuras 1, 2, y 3 se presentan los datos de DRX de las hidrotalcitas con distintas relaciones Mg-Al sintetizadas, calcinadas y rehidratadas, respectivamente. Se puede observar que tras la rehidratación se vuelve a recuperar la estructura típica de las hidrotalcitas. Los sólidos de relación Mg/Al 5 y 7 contienen material amorfo en su estructura.

Todos los sólidos fueron utilizados como catalizadores en la reacción de transesterifica-

Tabla 1- Superficies BET de los sólidos [m<sup>2</sup>/g]

Relación Mg/Al	Sintetizada	calcina	rehidratada
3/1	82.3	246.9	8.3
5/1	31.9	179.4	1.4
7/1	32.5	172.2	6.0

aumenta la basicidad del sólido y, por tanto, aumenta su actividad catalítica [3]. En la Figura 4 se muestran los resultados de conversión de aceite para las hidrotalcitas rehidratadas de relación Mg-Al = 3, 5, y 7. En todos los casos se obtiene una mayor conversión con el tiempo de rehidratación, observándose que la actividad tiene un máximo para Mg-Al = 5 para luego descender con el aumento de la relación Mg-Al. Xie y cols. [1] obtuvieron similares resultados con hidrotalcitas calcinadas.

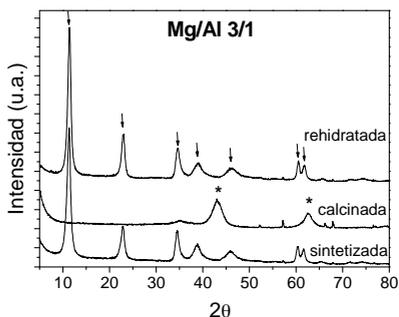


Figura 1- DRX de hidrotalcita Mg-Al = 3, sintetizada, calcinada y rehidratada

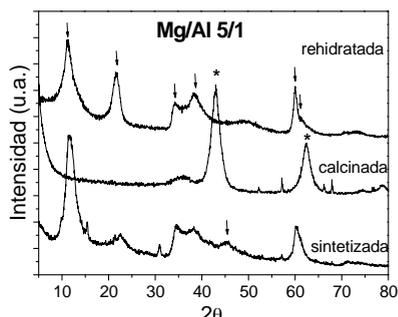


Figura 2- DRX de hidrotalcita Mg-Al = 5, sintetizada, calcinada y rehidratada

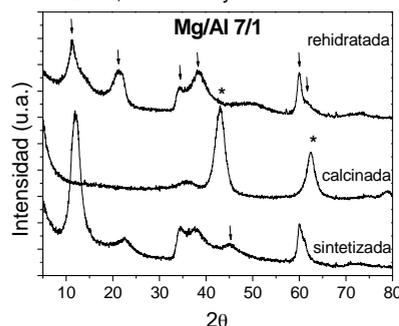


Figura 3- DRX de hidrotalcita Mg-Al = 7, sintetizada, calcinada y rehidratada

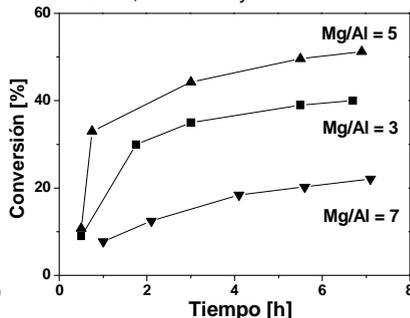


Figura 4- Actividad de hidrotalcitas rehidratadas Mg-Al = 3, 5, y 7 en reacción de transesterificación.

En resumen, se han conseguido sintetizar hidrotalcitas con distintas relaciones Mg-Al. Además, se han obtenido conversiones a biodiesel con los sólidos rehidratados de hasta el 52 % tras 7 h. Parece existir una mayor influencia de la relación Mg/Al que de la superficie específica.

**Agradecimientos.** Los autores expresan su agradecimiento al MICINN (beca F.P.U. de I. Campo) y al Departamento de Educación del Gobierno de Navarra (Resolución 57/2007) por el apoyo económico.

#### Referencias

- [1] Xie, W., Peng, H., Chen, L., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 246, 24 (2006)
- [2] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N.M. Van Der Pers, Chemistry - A European Journal 13, 870 (2007)
- [3] Arzamendi, G., Arguñarena, E., Campo, I., Gandía, L.M., Chemical Engineering Journal, 122, 31 (2006).

## **HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DEL 4-CLOROFENOL EN FASE ACUOSA: INFLUENCIA DEL SOPORTE**

*E. Díaz, A.F. Mohedano, J.A. Casas, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez  
Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid,  
C/ Francisco Tomás y Valiente 7, 28049, Madrid, España  
@:angelf.mohedano@uam.es*

### **Introducción**

La hidrodecoloración catalítica es una interesante tecnología para el tratamiento de compuestos orgánicos clorados. Normalmente se utilizan condiciones suaves de presión y temperatura, consiguiendo una importante reducción de la toxicidad del efluente de partida y un aumento de la biodegradabilidad del efluente resultante [1]. Concretamente, la hidrodecoloración de clorofenoles en fase acuosa ha sido llevada a cabo con catalizadores de metales nobles entre los que destacan el Pd, Rh, Pt ó Ru. Entre ellos, el Pd, ha adquirido especial relevancia por la alta actividad mostrada en las reacciones de hidrodecoloración [2]. En relación al soporte, el carbón activo y la alúmina se presentan como los más utilizados en este tipo de reacciones. Aunque el carbón activo se caracteriza por su alta superficie específica y por su estructura porosa, y la alúmina destaca por su resistencia mecánica y por las interacciones producidas con el metal, su principal papel como soporte catalítico radica en favorecer la alta dispersión de la fase activa [3].

En este trabajo se ha estudiado el efecto del soporte en la reacción de hidrodecoloración del 4-clorofenol en fase acuosa utilizando catalizadores comerciales de Pd soportados sobre alúmina (Al) y carbón activo (CA).

### **Materiales y Métodos**

La reacción de hidrodecoloración del 4-clorofenol (4-cp) en fase acuosa se realizó utilizando catalizadores de Pd/Al y Pd/CA (0,5 % en peso) suministrados por Engelhard (Italia). Estos catalizadores fueron caracterizados mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de transmisión y barrido (STEM). Los ensayos de actividad se realizaron en un reactor trifásico cesta agitado (30 °C, 1 bar, 600 rpm), que opera en continuo tanto para la fase gas (Q(H<sub>2</sub>): 50 mLN/min) como para la fase líquida, a un tiempo espacial de 22 kg<sub>cat</sub>/h/mol. La concentración del 4-clorofenol y la de los productos orgánicos de la reacción se cuantificaron mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (CG/FID).

### **Resultados y Discusión**

El análisis de TXRF determinó que no existen diferencias significativas en el contenido metálico de los catalizadores, aunque los resultados obtenidos mediante XPS indicaron una mayor concentración de Pd en superficie en el catalizador de Pd/CA, lo que puede favorecer la reacción de hidrodecoloración. También se advirtieron diferencias significativas en la estructura porosa y volumen de poros de los catalizadores ensayados. El catalizador de Pd/Al presenta una estructura principalmente mesoporosa, con un área BET inferior a 100 m<sup>2</sup>/g, mientras que el catalizador de

Pd/CA es principalmente microporoso y presentó un área BET 10 veces superior. Este hecho podría favorecer la dispersión de la fase activa en el catalizador de Pd/CA, pero de acuerdo a las distribuciones de tamaño de partícula de Pd obtenidas a partir de micrografías de TEM y STEM (Figura 1), un porcentaje importante de las partículas de Pd se encuentran en el intervalo comprendido entre 1 y 6 nm, en ambos catalizadores.

En los ensayos de reacción, los compuestos detectados fueron 4-clorofenol (4-cp), fenol (ph) y ciclohexanona (c-ona). La actividad de los catalizadores de Pd/Al y Pd/CA se mantuvo constante durante las 100 h del ensayo, no observándose evidencias de desactivación. La conversión del 4-clorofenol fue superior al 85 % en ambos casos, aunque el catalizador de Pd/CA resultó ser más activo que el catalizador de Pd/Al (Figura 2). En cuanto a la selectividad a los productos de reacción, ambos catalizadores mostraron un comportamiento semejante, por lo que se puede concluir que el soporte no tiene influencia en la distribución de productos de reacción.

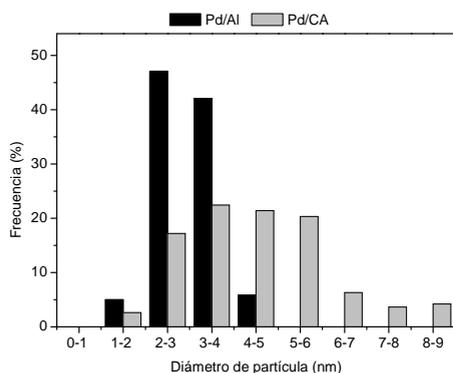


Figura 1.- Distribución de tamaño de partícula de Pd

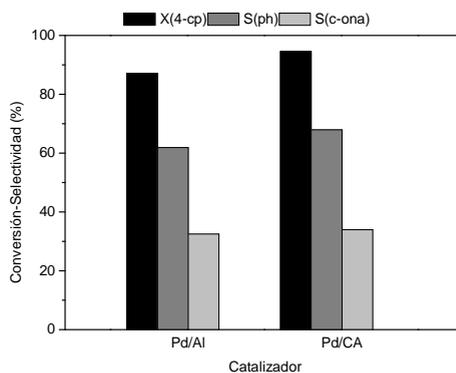


Figura 2.- Conversión (X) y selectividad (S) de los catalizadores de Pd/Al y Pd/CA

### Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida de la Consejería de Educación de la CM a través del proyecto REMTAVARES (S-0505/AMB/0395) y del MEC mediante el proyecto CONSOLIDER-INGENIO 2010 (CSD2006-0044). E. Díaz desea agradecer a la CM y al F.S.E. la concesión de un contrato EPIF.

### Referencias

- [1] M.A. Keane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 1211 (2005)
- [2] F.J. Urbano, J.M. Marinas, *J. Mol. Catal.* 173, 329 (2001)
- [3] L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal.-B. Environ.* 67, 68 (2006)

## **CATALIZADORES Pt/SBA-15 SOBRE MONOLITOS DE FECRALLOY PARA LA OXIDACIÓN DE COVs**

*P. Navarro, H. Pérez, M. Montes, Facultad de Químicas de San Sebastián, Universidad del País Vasco, Paseo Manuel de Lardizábal 3, 20018 San Sebastián, Guipúzcoa*

*@: mario.montes@ehu.es*

### **Introducción**

El uso de catalizadores monolíticos está ampliamente extendido debido a su aplicación en automoción. Los catalizadores típicos para esta aplicación están basados en metales nobles soportados sobre monolitos cerámicos. La utilización de monolitos solventa uno de los problemas más importantes en el tratamiento de corrientes contaminadas de altos caudales como es la pérdida de carga. Sin embargo, frente a los monolitos cerámicos, los metálicos pueden ser incluso más interesantes dado que mejoran la resistencia mecánica, la conductividad térmica y permiten conseguir mayor densidad de celdas debido al menor espesor de pared [1]. A pesar de estas ventajas el uso de monolitos metálicos tiene un punto crítico como es la adherencia entre el material catalítico y el sustrato metálico. Las superficies metálicas suelen presentar una débil interacción con el catalizador al recubrir por el método convencional de inmersión o washcoating, lo que provoca el fácil desprendimiento de la fase catalítica. Para mejorar este problema se han propuesto diferentes métodos basados sobre todo en tratamientos superficiales de los metales para lograr rugosidad y la utilización de aditivos en la preparación de las suspensiones para lograr compatibilidad química entre soporte metálico y material catalítico.

El objetivo de este trabajo es depositar Pt/SBA-15 sobre monolitos de Fecralloy. Para ello se prueban tres estrategias diferentes: emplear sílice coloidal como aditivo en la preparación de las suspensiones, hacer una pre-imprimación a los monolitos con dicho coloide antes de recubrirlos con el catalizador y preparar las suspensiones de dos distintas maneras. Se ha evaluado la influencia de estos parámetros en las cargas obtenidas, la adherencia del material catalítico, las propiedades texturales y actividad catalítica en la oxidación de tolueno y acetato de etilo.

### **Experimental**

Como precursor de la fase activa se empleó  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ , como soporte catalítico SBA15 y como soporte estructurado monolitos de Fecralloy (aleación con una composición típica Fe 72,6%, Cr 22%, Al 4,8%, Si 0,3%, Y 0,3%, C 0,03%). La SBA15 se preparó siguiendo recetas convencionales reportadas en la bibliografía [2]. Los monolitos de Fecralloy se conformaron con dos láminas metálicas una lisa y otra ondulada (de 50  $\mu\text{m}$  de espesor) que se enrollaron para lograr monolitos de 30 mm de largo, 16 mm de diámetro y una densidad de celdas de 1400 celdas/cm<sup>2</sup>. Una vez conformados se trataron a 900°C durante 22 horas. Para recubrir los monolitos metálicos se empleó el método de inmersión o “washcoating”. Los monolitos se introducen y se sacan de las suspensiones a una velocidad constante de 3 cm/min, manteniéndolos sumergidos durante 1 minuto. Para eliminar el exceso de suspensión que queda obstruyendo los canales, los monolitos se centrifugaron a 400 rpm durante 4 min. Entre recubrimientos sucesivos los monolitos se secaron a 80°C durante 30 min. Finalmente para fijar la fase catalítica sobre el sustrato metálico los monolitos se calcinaron a 500°C durante 2 horas. Para hacer los recubrimientos se prepararon cuatro suspensiones.

La suspensión **Pt/SBA15-AS30** se preparó dispersando el catalizador Pt/SBA15 [3] en agua. Empleando Ludox AS30 como aditivo (suspensión comercial al 30% en peso de SiO<sub>2</sub> coloidal en agua). **Pt/SBA15** es análoga a la anterior pero sin aditivo. **Pt-SBA15-AS30** consiste en una dispersión de [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> más SBA15 y Ludox AS30 en agua. Y finalmente la suspensión **Pt-AS30** es igual a la anterior pero sin SBA15. En todas las suspensiones el contenido total en sólidos fue del 24% en peso; la relación SiO<sub>2</sub>/(SBA15+SiO<sub>2</sub>) del 16,4% y el porcentaje del platino del 1% respecto al soporte.

## Resultados y Discusión

Los resultados más importantes quedan recogidos en la tabla 1. Todos los monolitos recibieron dos recubrimientos excepto M-Pt-AS30 que necesita 4 para obtener la misma carga. La imprimación previa no mejora la carga. Los monolitos que tienen SBA15 mantienen el área específica independientemente del método de preparación. El monolito que emplea AS30 como soporte catalítico mantiene el área correspondiente a la sílice coloidal del Ludox AS30. En cuanto a la adherencia se observa que es preciso adicionar Ludox AS30 en la suspensión para aumentar la adherencia de la capa catalítica de 63% a 85%.

Tabla 1: carga, superficie específica y adherencia de los monolitos preparados.

Nomenclatura	Carga (g)	S <sub>bet</sub> (m <sup>2</sup> /monolito)	Adherencia (%)
M <sub>1</sub> -Pt/SBA15-AS30	0,2984	128	84,8
M-Pt/SBA15-AS30	0,3076	126	84,9
M <sub>1</sub> -Pt/SBA15	0,3161	154	63,3
M-Pt/SBA15	0,3256	153	64,6
M-Pt-SBA15-AS30	0,2335	103	85,7
M-Pt-AS30	0,3015	58	82,9

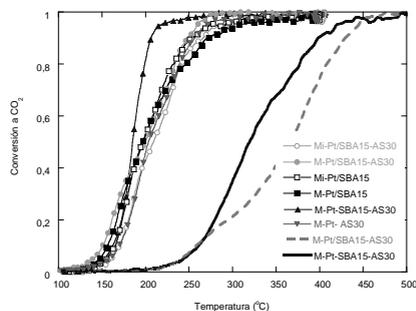


Figura 2: Curvas de ignición para la oxidación de Tolueno (símbolos) y acetato de etilo (líneas)

Los monolitos han sido ensayados en la oxidación total de tolueno y acetato de etilo obteniéndose curvas de ignición típicas (figura 1). En la oxidación de tolueno sólo se detectan como productos H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> mientras que en el caso de acetato de etilo se observa como producto intermedio acetaldehído. La actividad de los monolitos es mejor para la oxidación de tolueno que para la de acetato de etilo.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte económico al MEC (proyecto MAT2006-12386-C05, y el contrato Juan de la Cierva de P. Navarro), a UJAT-PROMEP-México (la beca predoctoral de D. H. Pérez). También se agradece al programa CYTED que financia el Proyecto PI0269.

## Referencias

- [1] C. J. Bennett, T. E. Hayes, S. T. Kolaczowski, W. J. Thomas, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 439, 465 (1992).
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279, 548 (1998)
- [3] El catalizador Pt/SBA15 se prepara por impregnación a volumen de poro de la SBA15 con una solución acuosa de [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>. Una vez impregnado el catalizador se seca a 60°C durante 24horas y posteriormente se calcina a 500°C durante 6horas.

## INNOVADOR Y SENCILLO MÉTODO PARA ACTIVAR MONOLITOS DE ARCILLA CON FINES MEDIOAMBIENTALES

*S. Harti, G.A. Cifredo, J.M. Gatica, H. Vidal, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz,  
11510 Puerto Real*

*@: [sanae.harti@uca.es](mailto:sanae.harti@uca.es)*

Los minerales arcillosos, tanto en su estado natural como después de ser modificados, serán reconocidos en el futuro como los materiales del siglo XXI porque son abundantes, baratos y respetuosos con el medioambiente [1]. Se han utilizado clásicamente dos procedimientos para modificar las arcillas naturales con el objeto de optimizar sus propiedades de aplicación en tecnologías de protección medioambiental: la activación ácida y el tratamiento térmico. Sin embargo, ambos presentan inconvenientes. El primero implica el manejo de soluciones ácidas, típicamente HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con el inherente riesgo y coste especialmente cuando se emplean a escala industrial [2]; el segundo no sólo conlleva cambios en la composición de las arcillas sino que, cuando se realiza por encima de ciertas temperaturas, puede inducir efectos indeseables al conducir a una completa e irreversible modificación de su estructura [3]. Otro método de activación más reciente es el “pilareado”, pero este es un proceso mucho más elaborado y costoso [4].

En este trabajo se propone un método simple, económico y no destructivo para activar monolitos de tipo panel de abeja obtenidos a partir de arcillas naturales que consiste en mezclar la arcilla, antes de extruirla, con carbón, que posteriormente es eliminado del monolito resultante mediante calentamiento al aire a la temperatura más baja posible. En este estudio se empleó una arcilla (ARGI) procedente de yacimientos del este de España proporcionada por VICAR S.A. compuesta por cuarzo, illita-moscovita, montmorillonita, caolinita y anatasa según difracción de RX. Como carbón dopante (CN) se usó uno de tipo medio volátil bituminoso del INCAR, tamizado a un diámetro inferior a 250 µm, y mezclado con la arcilla en una proporción ARGI/CN 80/20 (% en peso). La activación de los monolitos resultantes, extruidos sin más aditivos que agua, se realizó, tras previo secado de los mismos, por calcinación al aire a 440 °C durante 4 h. Este tratamiento se estableció mediante análisis termogravimétrico tras comprobar la combustión completa del carbón.

Técnicas como SEM (Figura 1), fisisorción de N<sub>2</sub> y porosimetría de mercurio (Figura 2) confirman una mejora de las propiedades texturales como consecuencia de la activación realizada.

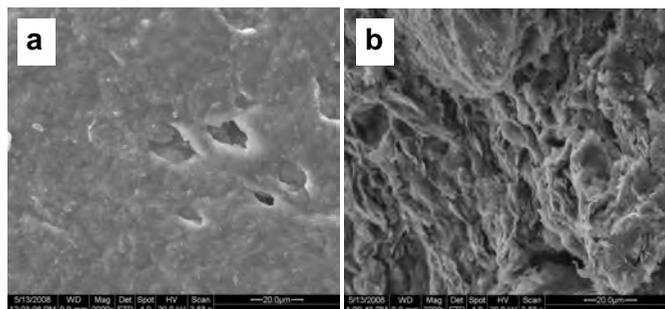


Figura 1.- Imágenes SEM del monolito de arcilla de partida (a) y tras ser activado (b)

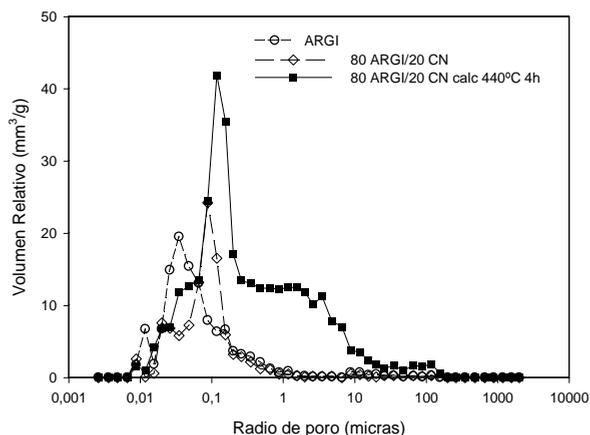


Figura 2. Distribución de tamaño de poros

En paralelo, estudios de Difracción de Rayos X con análisis de Rietveld indican que no se producen cambios estructurales importantes de la arcilla, mientras que ensayos de compresión demuestran que no hay una modificación significativa de la resistencia mecánica en los monolitos activados.

Por último, se ha estudiado su capacidad de adsorción de azul de metileno, un producto orgánico tóxico presente en aguas residuales de muchas actividades industriales [5,6], para probar el potencial de aplicación de los monolitos activados en el tratamiento de efluentes contaminados. Este estudio se ha llevado a cabo en un sistema con recirculación en el que monolitos de un peso aproximado de 2 g son sometidos a un flujo de 1200 ml min<sup>-1</sup> de una disolución acuosa con una concentración de 10 mg l<sup>-1</sup> de azul de metileno, analizando de forma periódica la cantidad retenida mediante medida por espectrofotometría UV-Visible de la absorbancia a 630 nm de la disolución residual. Este estudio ha puesto de manifiesto que, como consecuencia de la activación, la capacidad adsorbente del monolito de arcilla se duplica, pasando de 1 a 2 mg g<sup>-1</sup> de muestra.

Los resultados obtenidos sugieren que la ruta de activación aquí propuesta podría ser una alternativa interesante a las metodologías de activación ácida, especialmente en aquellas aplicaciones en las que una combinación del diseño monolítico y la existencia de macroporosidad pueda representar una ventaja.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo financiero del Ministerio de Ciencia e Innovación de España a través de su Programa FEDER de la UE (Proyecto MAT2008-00889/NAN). Sanae Harti agradece al Ministerio de Asuntos Exteriores de España la ayuda recibida a través de su beca AECI y del proyecto A/8880/07.

#### Referencias

- [1] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, *Developments in Clay Science*, Vol. I. Handbook of Clay Science, p. 1, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [2] G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham, *Appl. Clay Sci.* 12, 329 (1997).
- [3] L. Heller-Kallai, *Developments in Clay Science*, Vol. I. Handbook of Clay Science, p. 289, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [4] C. Volzone, *Appl. Clay. Sci.* 36, 191 (2007).
- [5] M. Hajjaji, A. Alami, A. El Bouadali, *J. Hazard. Mater. B*, 135, 188(2006).
- [6] Y. El Mouzdahir, A. Elmchaouri, R. Mahboub, A. Gil, S.A. Korili, *J. Chem. Eng. Data*, 52, 1621(2007).

## EFFECTO DE LA TEXTURA DE MONOLITOS INTEGRALES DE CARBÓN EN SU CAPACIDAD PARA DEPURAR AGUAS

S. Harti, J.M. Gatica, H. Vidal, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real  
@: sanac.harti@uca.es

Es bien sabido que, a la hora de preparar filtros o catalizadores para aplicaciones medioambientales, el diseño monolítico en forma de panal de abeja ofrece numerosas ventajas respecto a otras formas tradicionales, como polvos o granulados. Entre ellas destacan las menores pérdidas de presión asociadas a altos flujos o la facilidad de sustituirse cuando se saturan o desactivan, al tratarse de estructuras unitarias [1]. Sin embargo, llama la atención que este diseño apenas se emplea en el caso de carbones, excelentes materiales adsorbentes tras ser activados [2], a pesar de que su extrusión es también posible [3]. Cuando se preparan monolitos de carbón, éste suele proceder de resinas poliméricas previamente depositadas sobre un monolito de tipo cerámico [4], y el uso más extendido es en el tratamiento de efluentes gaseosos, y más concretamente para SCR de NOx [5].

En este trabajo, siguiendo la metodología antes descrita [3], y a partir de un carbón natural procedente del INCAR, se han obtenido monolitos de base carbonosa de configuración 3x3 y sección cuadrada, con densidad de 13,7 celdas cm<sup>-2</sup> y 0,08 cm de espesor de pared. Tras la extrusión y posterior secado, los monolitos resultantes han sido sometidos a tres tipos de tratamientos: a) simple carbonización en flujo de Ar (60 ml min<sup>-1</sup>) a 840 °C durante 1 h (*monolitos C*), necesaria para la eliminación de los aditivos empleados en la extrusión según análisis térmico; b) carbonización (como antes) seguida de activación a 860 °C usando un flujo de Ar (120 ml min<sup>-1</sup>) saturado de vapor de agua (205 torr) hasta pérdida de peso del 15 % (*monolitos CA*); c) preoxidación en flujo de aire a 250 °C durante 24 h seguida de carbonización y activación como en el tratamiento b (*monolitos PCA*).

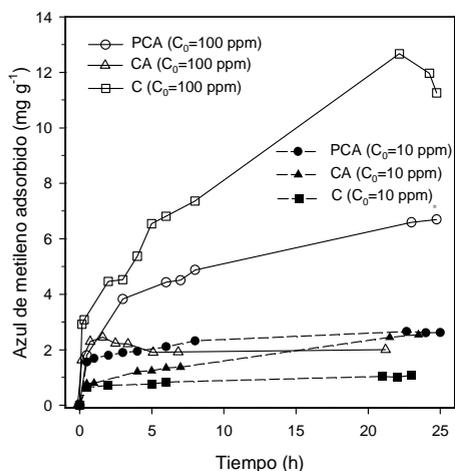


Figura 1.- Variación de la capacidad adsorbente con el tiempo en función de la concentración.

Para probar el potencial de aplicación de los monolitos en el tratamiento de efluentes acuosos contaminados, se ha estudiado su capacidad de adsorción de azul de metileno (Figura 1).

Este estudio se ha llevado a cabo en un sistema con recirculación en el que monolitos de un peso aproximado de 2 g son sometidos a un flujo de 1200 ml min<sup>-1</sup> de una disolución acuosa (500 ml) de azul de metileno en concentraciones variables (10-100 ppm), analizando de forma periódica la cantidad retenida mediante medida por espectrofotometría UV-visible de la absorbancia a 630 nm de la disolución residual.

Con el objeto de estudiar la influencia de las propiedades texturales sobre la capacidad adsorbente de los monolitos, éstos se han caracterizado mediante fisisorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (Tabla 1), porosimetría de mercurio (Figura 2) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El tratamiento de preoxidación en la muestra PCA induce un notable desarrollo de la micro- y meso-porosidad, en paralelo al significativo aumento de la superficie específica. A pesar de que el volumen de poro relativo a la macroporosidad es similar en las tres muestras, hay diferencias significativas en la distribución de este tipo de poros (Figura 2).

Mientras que para bajas concentraciones de azul de metileno las diferencias de retención entre los tres monolitos de carbón son pequeñas, no poniendo de relieve sus grandes diferencias texturales debido posiblemente a que se precisan muy pocos poros del material, para volúmenes de agua más contaminados es el monolito C el que muestra una mayor capacidad de adsorción. Este comportamiento se atribuye a que son los macroporos de mayor volumen los más activos, abundando éstos en el monolito tipo C (Figura 2). En este sentido, el hecho de que el monolito PCA adsorba más que el CA se relaciona con una lenta difusión del

contaminante hacia el interior de los macroporos de radio en torno a  $1\text{ }\mu\text{m}$ , mayoritarios en esta muestra (Figura 2), más que a su mayor contenido de mesoporos o de microporos (Tabla 1), éstos últimos inaccesibles por su tamaño [6].

Por último, se ha evaluado el efecto sobre la resistencia mecánica de los tratamientos aplicados mediante ensayos de compresión. El desarrollo de la estructura porosa hace que la resistencia frente a la fractura al aplicar una presión en sentido longitudinal pase de  $5.49\text{ MPa}$  en el monolito C, a  $1.37\text{ MPa}$  en la muestra PCA, suficiente en ambos casos para la aplicación ensayada.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo financiero del Ministerio de Ciencia e Innovación de España a través de su Programa FEDER de la UE (Proyecto MAT2008-00889/NAN). Sanae Harti agradece al Ministerio de Asuntos Exteriores de España la ayuda recibida a través de su beca AECEI y del proyecto A/8880/07.

#### Referencias

- [1] R. M. Heck y R.J. Farrauto; *Catalytic air pollution control*, 2nd ed., p. 18. Wiley, New York, 2002.
- [2] H. Marsh; *Activated carbon compendium*, p. v. Elsevier, Oxford, 2001.
- [3] J. M. Gatica, J. M. Rodríguez-Izquierdo, D. Sánchez, C. Ania, J. B. Parra, H. Vidal, *Carbon* 42, 3251 (2004).
- [4] B. Crittenden, A. Patton, C. Jouin, S. Perera, *Adsorption* 11, 537 (2005)
- [5] A. Boyano *et al.*, en *Libro de Resúmenes del XXI-SICAT*, Benalmádena, 2008.
- [6] A. Bakandritsos, E. Kouvelos, T. Steriotis, D. Petridis, *Langmuir* 21, 2349 (2005).

Tabla 1. Propiedades texturales de los monolitos

Monolito	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volumen de poros ( $\text{ml g}^{-1}$ )		
		Micro	Meso	Macro
C	2,0	0,0007	0,0033	0,3715
CA	225,4	0,0986	0,0184	0,3342
PCA	520,8	0,1950	0,0789	0,3370

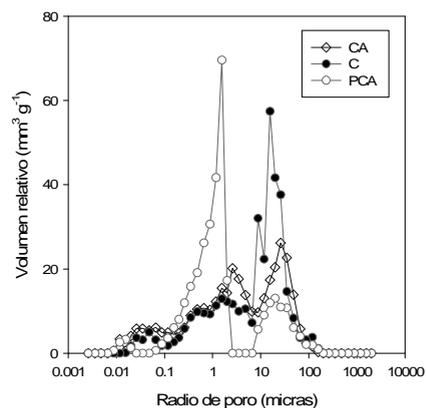


Figura 2.- Distribución de tamaño de poros

## EFECTO DEL SOPORTE EN FOSFURO DE COBALTO PARA LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO

*J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Universidad de Málaga, 29071, Málaga.  
@: jacecilia@uma.es*

### Introducción

La disminución de las reservas de combustibles fósiles ha provocado el uso de fracciones de petróleo de baja calidad que presentan altas concentraciones de azufre. Esto hecho, junto con una legislación medioambiental más restrictiva en relación a las emisiones a la atmósfera, ha obligado a la industria a demandar nuevos catalizadores que permitan reducir la cantidad de azufre a niveles acordes a la legislación vigente.

Los catalizadores usados tradicionalmente en unidades de hidrotreatmento han sido sulfuros metálicos de molibdeno y wolframio, utilizando níquel y cobalto como promotores. Sin embargo, la necesidad de buscar catalizadores más activos y estables ha generado la búsqueda de nuevas fases para esta reacción. Así, los fosfuros metálicos [1,2] han surgido recientemente como alternativa a los sulfuros metálicos, debido a sus buenas propiedades catalíticas en reacciones de hidrodesulfurización (HDS) y hidrogenotrogenación (HDN) y porque no sufren grandes problemas de desactivación.

Los fosfuros metálicos estudiados en reacciones de HDS y HDN han sido Ni<sub>2</sub>P, CoP, MoP, WP. De todos ellos, el más estudiado ha sido el Ni<sub>2</sub>P, pues hasta ahora es el que ha presentado mayor actividad. En este trabajo se estudia la formación y actividad del fosfuro de cobalto (CoP), que presenta una actividad intermedia en reacciones de HDS, utilizando un nuevo método que requiere temperaturas de formación más bajas que el método clásico [3]. Para ello el CoP ha sido soportado sobre distintos materiales.

### Experimental y discusión

Se han preparado cuatro catalizadores con una carga del 10% en peso de cobalto, para ello se han usado cuatro soportes diferentes, dos soportes mesoporosos (MCM-41 y MCM-Zr) y dos soportes comerciales ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cab-osil).

Los catalizadores se expresarán como CoP-(X) donde X representa el soporte utilizado Si para MCM-41, Zr para MCM-Zr, Cab para Cab-osil y Al para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

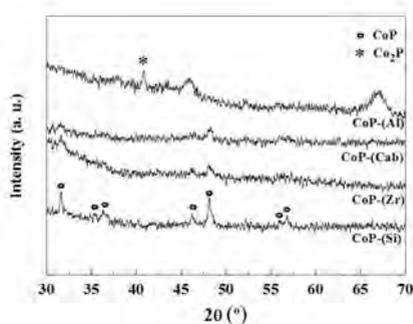


Fig. 1 DRX de CoP reducido a 500 °C en distintos soportes.

La preparación de CoP se ha llevado a cabo mediante un método [4] que combina  $\text{Co}(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_3$  en cantidades estequiométricas para obtener  $\text{Co}(\text{HPO}_3\text{H})_2$ . La impregnación de la sal precursora sobre los distintos soportes y posterior reducción termoprogramada da lugar al deseado fosfuro de cobalto. La formación de dicho CoP se ha observado a partido de medidas por DRX (Fig.1). En todos casos se observan la señales de difracción del CoP. Además, la muestra preparada a partir de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como soporte, posee la señal de difracción de la fase  $\text{Co}_2\text{P}$  que es menos activa en reacciones de HDS [3].

La actividad y estabilidad de estos catalizadores se ha evaluado en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT) a una presión de 3.0 MPa de  $\text{H}_2$ .

La Fig.2 muestra la estabilidad del fosfuro de cobalto respecto al tiempo (48 horas) para los distintos soportes. En ellos podemos observar una alta conversión catalítica sobre todo en los soportes cuya acidez es menor como es el caso del MCM-41 y el Cab-osil (100% de conversión). Por el contrario, los soportes con una mayor acidez (MCM-Zr,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) presentan unas conversiones menores y sufren desactivación con el tiempo. En relación a la selectividad de los distintos productos de reacción el principal producto es bifenilo indicando que la reacción de HDS tiene lugar a través de la ruta desulfurización directa [5].

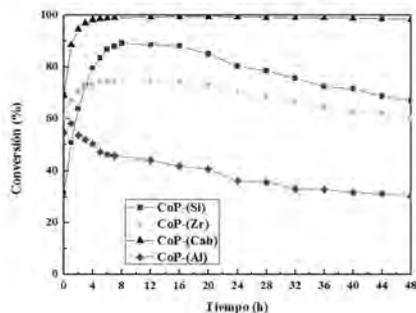


Fig.2. Conversión del fosfuro de cobalto usando distintos soportes respecto al tiempo.

#### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer en nombre de JACB al Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto MAT2006-02465). Por otro lado, AIM quiere agradecer a la Junta de Andalucía por el Contrato Postdoctoral BES-2007-15735) por la financiación recibida.

#### Referencias

- [1] S. Ted Oyama, J. Catal. 216, 343 (2003).
- [2] S. Ted Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.K. Lee, Catal. Today. *En prensa*.
- [3] Autumn W. Burns, Kathryn A. Layman, Denise H. Bale, Mark E. Bussell, Appl. Catal. 343,68 (2008).
- [4] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López. J. Catal. *Aceptado*
- [5] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, J. Catal 170, 29 (1997)

## PRODUCCIÓN DE ACROLEINA A PARTIR DE BIOGLICERINA USANDO SÍLICE MESOPOROSA DOPADA CON CIRCONIO

*C. García-Sancho<sup>\*</sup>, R. Moreno-Tost, J. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, Universidad de Málaga, 29071 Málaga*  
*@: cristinags@uma.es*

### Introducción.

El aumento de la producción de biodiésel a partir de aceites vegetales ha conducido a un drástico incremento de la glicerina disponible, lo que a su vez, ha provocado una caída en su precio. Así, se están dedicando muchos esfuerzos investigadores para la conversión de la glicerina en productos de alto valor añadido, tales como productos de oxidación, propanodíoles, así como en la síntesis de la epíclorohidrina y su transformación en compuestos oxigenados para combustibles. Otra importante ruta de transformación de la glicerina es su conversión en acroleína. De esta forma, la producción de acroleína podría suponer una sustitución alternativa de la actual tecnología de producción de acroleína basada en la conversión del propileno obtenido a partir del petróleo. Para llevar a cabo esta reacción de conversión de la glicerina se necesitan catalizadores con centros ácidos fuertes. Así, se han estudiado diferentes catalizadores sólidos ácidos entre los que se encuentran la circonia sulfatada [1], heteropoliácidos soportados [2] y pentóxido de niobio [3]. En este marco de investigación, los sólidos con una estructura tipo MCM-41 podrían ser susceptibles de ser estudiados para esta reacción. La sustitución isomórfica del Si por metales de transición aumenta enormemente la acidez del sólido silíceo creando nuevos centros catalíticos ácidos. Entre estos materiales, los que incorporan circonio en su estructura silícea han mostrado un amplio rango de aplicaciones catalíticas [4,5]. En el presente estudio se muestran los resultados preliminares de la deshidratación de la glicerina en fase gaseosa utilizando sílice mesoporosa dopada con circonio.

### Experimental.

La síntesis de los catalizadores mesoporosos basados en sílice dopada con circonio se ha realizado a temperatura ambiente, empleando tetraetoxisilano, *n*-propóxido de circonio, y bromuro de hexadeciltrimetilamonio como tensoactivo, siguiendo el procedimiento descrito por Rodríguez-Castellón y col. [6]. Se han preparado materiales con diferentes relaciones molares Si/Zr (4-25), denominados como MCMSiZr-x, donde x es la relación molar Si/Zr. La deshidratación del glicerol se ha llevado a cabo en fase gaseosa en un reactor de acero (d.i. 9.1 mm y 230 mm de longitud). El reactor se coloca en el interior de un horno tubular siendo las temperaturas ensayadas de 300, 325 y 350°C. El lecho catalítico es de 3 cm<sup>3</sup>, en el que 0.5 g de catalizador se han diluido con SiC hasta alcanzar dicho volumen. Como gas de arrastre de la solución acuosa de glicerina (36% en peso) se ha utilizado el N<sub>2</sub>. La solución de glicerina es previamente vaporizada en un precalentador (250°C). Los productos de reacción se recogen en una trampa de isopropanol-N<sub>2</sub> (-80°C) directamente a la salida del reactor. La fase volátil se analiza mediante la técnica de Cromatografía Gaseosa en Espacio de Cabeza y la fase líquida por medio de HPLC. Los catalizadores tras catálisis se han estudiado para analizar los residuos carbonosos mediante el análisis de los gases emitidos en un flujo de O<sub>2</sub> por medio de espectroscopía de masas (EGA-MS).

## Resultados y Discusión.

La caracterización estructural, textural y ácido-base de estos catalizadores se ha descrito en trabajos previos [6,7]. En todos los casos, se trata de sólidos mesoporosos con superficies específicas superiores a  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , y valores de diámetros medios de poros entre 2.5 y 4.0 nm. Además, la acidez se incrementa al hacerlo el contenido en circonio, como lo han reflejado los ensayos catalíticos de isomerización de 1-buteno y conversión de isopropanol, siendo los sitios ácidos principalmente de tipo Lewis, asociados a átomos de Zr superficiales deficientemente coordinados.

Los datos relativos a la evolución de la conversión y el rendimiento de los diferentes productos de reacción analizados con la temperatura obtenidos con el catalizador MCMSiZr-5 se exponen en la Figura 1. Los mejores resultados catalíticos se han conseguido a  $350^\circ\text{C}$  ( $\text{GHSV} = 2000 \text{ h}^{-1}$  y  $\text{LHSV} = 4 \text{ h}^{-1}$ ). Los cambios en GHSV y LHSV producen importantes cambios en la conversión y rendimientos. Así, a una GHSV de  $1000 \text{ h}^{-1}$  la conversión disminuye y aparecen nuevos compuestos  $\text{C}_1$  y  $\text{C}_2$  disminuyendo la selectividad hacia la formación de la acroleína. Si el LHSV se aumenta a  $6 \text{ h}^{-1}$  la conversión disminuye y el principal producto de la reacción es el acetaldehído.

Los gráficos de EGA-MS (Fig. 2) tras reacción muestran una banda asociada al  $\text{CO}_2$  entre  $200^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ . Esta banda tiene asociada una de eliminación de  $\text{H}_2\text{O}$  indicando la combustión de los residuos carbonosos depositados sobre el catalizador. De esta forma, el catalizador puede ser tratado *in situ* en un flujo de oxígeno recuperando el catalizador su actividad inicial.

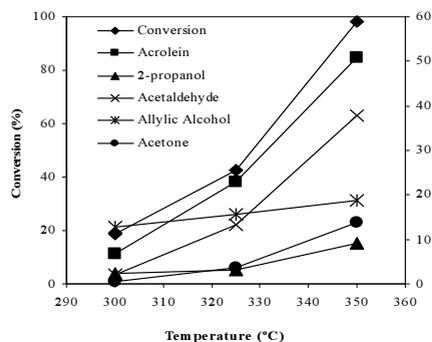


Fig. 1. Conversión y rendimiento en función de la temperatura ( $\text{GHSV} = 2000 \text{ h}^{-1}$ ;  $\text{LHSV} = 4 \text{ h}^{-1}$ )

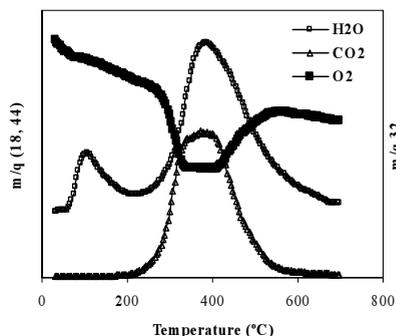


Fig. 2. EGA-MS de los catalizadores usados (flujo de  $\text{O}_2$   $50 \text{ mL min}^{-1}$ )

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto ENE2006-15116-C04-02) por la financiación. RMT también quiere agradecer la financiación recibida del Programa Ramón y Cajal (RYC-2008-03387)

### Referencias[Estilo:SECAT\_ApartadosFinales]

- [1] Song-Hai Chai, Hao-Peng Wang, Yu Liang and Bo-Qing Xu, *Green Chem.* 9 (2007) 1130-1136.
- [2] Eriko Tsukuda, Satoshi Sato, Ryoji Takahashi, Toshiaki Sodesawa, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1349-1353.
- [3] Song-Hai Chai, Hao-Peng Wang, Yu Liang, Bo-Qing Xu, *J. Catal.* 250 (2007) 342-349.
- [4] R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Appl. Catal B* 38 (2002) 51-60.
- [5] Eliche-Quesada, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Microp. Mesop. Mater.* 99 (2007) 268-278.
- [6] E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, D. J. Jones, J. Rozière, M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda, L. Storar, *J. Sol. State Chem.* 175 (2003) 159-169.
- [7] D. Fuentes-Perujo, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robles, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, R. Moreno-Tost, R. Mariscal, *J. Sol. State Chem.* 179 (2006) 2182-2189.

## **Pt/ZEOLITAS COMO CATALIZADORES PARA ELIMINACIÓN DE COVS EN MICRORREACTORES**

*Y. Rodas, N. Navascués, M. Escuin, O. de la Iglesia, S. Irusta, R. Mallada, J. Santamaría, Depto. de Ingeniería Química e Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, Zaragoza  
@: oiglesia@unizar.es*

### **Introducción**

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) que se emiten durante los procesos industriales constituyen una de las principales fuentes de contaminación del aire y se consideran peligrosas para la salud humana [1]. Las zeolitas han ganado un considerable interés como catalizadores potenciales para la oxidación de hidrocarburos debido a su estructura porosa, propiedades ácidas, la buena estabilidad térmica y la posibilidad de estos materiales de intercambio iónico.

Entre las ventajas de los microrreactores se pueden destacar: excelente control de la temperatura, alta selectividad y conversión comparadas a los reactores convencionales, seguridad intrínseca y fácil escalado. Por otro lado, los microrreactores recubiertos con zeolitas son capaces de una productividad mucho mayor que los reactores convencionales de lecho fijo [2]. Los canales de un microrreactor están cubiertos con capas de 1-2  $\mu\text{m}$  de zeolita, prácticamente toda la masa de catalizador está en contacto con los reactivos y la caída de presión es una fracción de la que sería necesaria en un reactor convencional de lecho fijo para la misma alimentación y tamaño de partícula. Además, la alta relación superficie a volumen de los microrreactores con películas de zeolita proporciona un excelente contacto entre reactivos y catalizador, minimizando el bypass [3].

Con el fin de desarrollar un catalizador apropiado para la combustión de hexano en un microrreactor, hemos preparado y evaluado varios catalizadores de Pt soportados sobre zeolita Y en un reactor de lecho fijo convencional. Por otro lado, se prepararon exitosamente microrreactores con zeolita Y intercambiada con Pt sobre sus microcanales.

### **Experimental**

La síntesis de películas de zeolita en los microcanales se llevó a cabo por el método de crecimiento secundario (sembrado). Una suspensión del 5 % en peso de semillas de zeolita NaY de 280 nm se depositó en los microcanales del soporte de acero. Posteriormente, los soportes sembrados se someten a un tratamiento hidrotérmico a 363 K durante 24 h en el interior de un autoclave en posición vertical, usando un gel de síntesis de composición molar 17 Na<sub>2</sub>O:12,8 SiO<sub>2</sub>:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:975 H<sub>2</sub>O. El Pt se introdujo en la estructura zeolítica mediante intercambio iónico convencional con una solución de [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Los catalizadores en polvo se prepararon por el mismo método en zeolitas comerciales.

La oxidación de hexano se llevó a cabo en un reactor convencional de lecho fijo, con una corriente de entrada con 200 ppm de hexano gaseoso. El flujo de gases a través del reactor se ajustó para conseguir velocidades de entre 60.000 y 240.000 ml · h<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup>, que son las mismas que se utilizarán para los microrreactores.

## Resultados y discusión

La síntesis en los microcanales permitió obtener una película *intercrecida* de zeolita. En la micrografía interior (ver Figura 1) se puede observar que los cristales tienen una morfología característica de zeolita Y. Los resultados de DRX (no mostrados) confirmaron que la única fase sintetizada fue la zeolita Y.

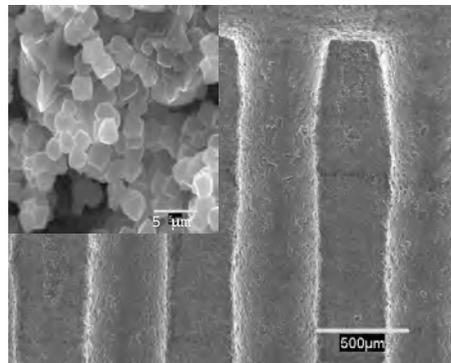


Figura 1: Micrografía SEM de un microrreactor con Pt/ZY.

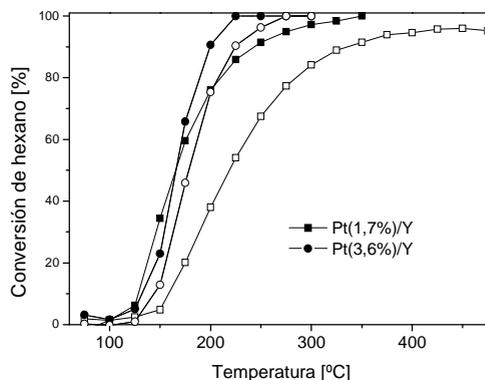


Figura 2: Actividad de los catalizadores Pt/Y en la combustión de hexano. Símbolos llenos:  $\text{WHSV} = 120.000 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , símbolos vacíos:  $\text{WHSV} = 240.000 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Los resultados de oxidación del hexano se muestran en la Figura 2. Los productos de combustión observados fueron únicamente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , indicando combustión completa del orgánico. En los dos catalizadores mostrados, el 50% de conversión del hexano se alcanza a  $164^\circ\text{C}$  para el menor valor de WHSV. El efecto de la carga de Pt se ve claramente en la temperatura a la que se logra el 100 % de conversión,  $226^\circ\text{C}$  para el Pt(3,6%)/Y y  $352^\circ\text{C}$  para el de menor contenido en Pt. El efecto del WHSV es menos importante para el sólido con mayor carga de Pt, pero aumenta en  $55^\circ\text{C}$  la  $T_{50\%}$  para el catalizador con un 1,7% de Pt. Además, en este catalizador no se alcanza el 100 % de conversión, probablemente debido a problemas de bypass en el lecho de reacción.

## Conclusiones

Se obtuvo un buen recubrimiento de los microcanales con zeolita Y. El Pt se introdujo mediante intercambio iónico, produciendo una distribución uniforme del metal en la película de zeolita. Los catalizadores Pt/Y son muy activos para la oxidación total de hexano a bajas temperaturas, por lo que es interesante su utilización en microreactores.

## Referencias

- [1] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H.L. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukaïs. *Applied Catalysis A: General*, 351 (2008) 82-87.
- [2] X. Zhang Zhang, X., Lai, E.S.M., Martín-Aranda, R., Yeung, K.L., *Applied Catalysis A: General* 261 (2004) 109-118.
- [3] Lai, S.M., Ng, C.P., Martín-Aranda, R., Yeung, K.L., *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 239-252.
- [4] S. Tahir, C. Koh, *Chemosphere* 38 (1999) 2109-2116.

## CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL ASISTIDA POR MICROONDAS UTILIZANDO SÓLIDOS BÁSICOS

*Alina Bahu, Juan Manuel Campelo, Diego Luna, Rafael Luque, José María Marinas, Antonio Angel Romero. Universidad de Córdoba, Departamento de Química Orgánica, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C3), E-14014, Córdoba, (Spain). @: z82babaa@uco.es*

### Introducción

El desarrollo de catalizadores sólidos básicos ha sido objeto de estudio en los últimos años puesto que dichas bases sólidas pueden reemplazar a las bases líquidas, que se utilizan actualmente en diversos procesos industriales. Por tanto, la catálisis de reacciones orgánicas por sólidos inorgánicos básicos es una nueva e importante dimensión en síntesis química orgánica aplicada a procesos industriales, especialmente, los dirigidos a la obtención de productos químicos de alto valor añadido [1]. Un buen ejemplo de este tipo de reacción es la condensación de Knoevenagel. Ésta es una condensación aldólica cruzada de un compuesto carbonílico y un compuesto con un grupo metilénico activo, dando lugar a un nuevo enlace C-C. En los últimos años, la técnica de microondas ha sido objeto de un extenso estudio y, gracias a ello, han surgido un gran número de publicaciones sobre las numerosas aplicaciones descubiertas en síntesis orgánica asistida por microondas [2, 3]. Esta novedosa técnica utiliza la radiación microondas para reducir los tiempos de reacción y el consumo de energía e incrementar los rendimientos y las selectividades de las reacciones estudiadas [4]. En esta comunicación, se ha llevado a cabo la preparación de materiales SBA-15 funcionalizados con grupos aminopropilo y se ha estudiado su actividad catalítica en la condensación de Knoevenagel entre la ciclohexanona y el cianoacetato de etilo.

### Experimental

La síntesis de los materiales SBA-15 se ha llevado a cabo siguiendo un procedimiento similar al descrito por Bonardet *y col.* [5].  $P_{123}$  (0,41 mmol) como agente director de la estructura se disuelve en HCl (2M, 1,23 mol). A continuación, se añade gota a gota la fuente de silicio (TEOS, 25 mmol) manteniendo en agitación la mezcla a  $35\pm C$  durante 24h. Posteriormente, el gel formado se somete a un tratamiento hidrotérmico a  $100\pm C$  durante 48h. Finalmente, se filtra el sólido obtenido y se calcina a  $500^{\circ}C$  durante 8h. La funcionalización de los materiales con grupos amino se llevó a cabo agitando a  $120^{\circ}C$  en tolueno (12 h) la cantidad deseada de aminopropil trietoxisilano (APTES) para conseguir la incorporación de 5, 10, 15, 20 y 30% de grupos amino en el sólido mesoporoso. Un ensayo modelo de la condensación de Knoevenagel entre la ciclohexanona y el cianoacetato de etilo se ha llevado a cabo de la siguiente forma: 10 mmol ciclohexanona y 1.2 mmol cianoacetato de etilo en 2 mL de tolueno se mezclan con 0.1 g catalizador en un vial de microondas y se someten a la radiación focalizada de las microondas en un instrumento CEM-Discover a 300 W durante 15-30 minutos. Tras la reacción, la mezcla final se filtra y se analiza por cromatografía de Gases y Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas.

### Resultados y discusión

Los materiales básicos APTES-SBA-15 poseen una estructura hexagonal con superficies específicas superiores a los  $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  y tamaños de poro comprendidos entre 2 y 5 nm.

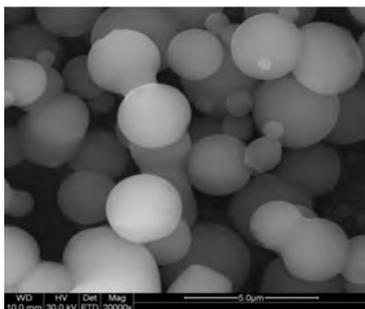


Figura 1.- Imagen de Microscopía de barrido electrónico (SEM) del material 5%APTES-SBA-15

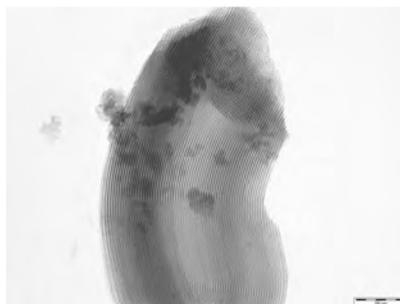


Figura 2.- Imagen de Microscopía de Transmisión electrónica (TEM) del material 5%APTES-SBA-15

Las imágenes de microscopía electrónica SEM de los materiales muestran que poseen una morfología esférica (Figura 1) mientras que la ordenación de los canales hexagonales en los mismos se puede ver claramente en la imagen de TEM de la Figura 2. Los materiales básicos poseen elevadas actividades catalíticas en la reacción de Knoevenagel como se refleja en la Tabla 1. El óptimo de actividad parece estar entre el 15 y el 20% de APTES en el material.

Tabla 1. Actividad catalítica de los materiales APTES-SBA-15 en la reacción de condensación de Knoevenagel entre la ciclohexanona y el cianoacetato de etilo.<sup>a</sup>

Catalizador	Conversión (%molar)	Selectividad al producto de condensación (%molar)
5%APTES-SBA-15	54	>99
10%APTES-SBA-15	70	>99
15%APTES-SBA-15	73	>99
20%APTES-SBA-15	80	>99
30%APTES-SBA-15	57	>99

10 mmol ciclohexanona, 1.2 mmol cianoacetato de etilo, 2 mL tolueno, 0.1 g cat., 300 W, 15 minutos en microondas

## Conclusiones

Los sólidos básicos APTES-SBA-15 poseen elevadas actividades y selectividades al producto de condensación en la reacción de Knoevenagel entre la ciclohexanona y el cianoacetato de etilo.

## Agradecimientos

Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTQ 2007-65754-PPQ), Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ 2008-01330/BQU), fondos FEDER y Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (FQM 0162).

## Referencias

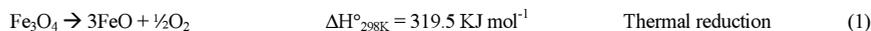
- [1] A. Corma, S. Iborra, *Adv. Catal.* 49, 239 (2006).
- [2] *Microwave in Organic Synthesis*, Ed. A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [3] C.O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.* 37, 1127 (2008).
- [4] R. Luque, S.K. Badamali, J.H. Clark, M.Fleming, D.J. Macquarrie, *Appl. Catal. A* 341, 154 (2008).
- [5] B. Jarry, F. Launay, J.P. Nogier, V. Montouillout, L. Gengembre, J.L. Bonardet, *Appl. Catal. A* 309, 177 (2006).

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NICKEL FERRITES FOR HYDROGEN PRODUCTION BY A TWO-STEP WATER-SPLITTING THERMOCHEMICAL CYCLE

*M.G. Rosmaninho<sup>1</sup>, S. Herreras<sup>2</sup>, R.M. Lago<sup>1</sup>, M.H. Araujo<sup>1</sup>, R.M. Navarro<sup>2,\*</sup>, J.L.G. Fierro<sup>2</sup>,  
1 – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Belo Horizonte – Minas Gerais - Brasil  
2 – Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC. Cantoblanco - Madrid - España  
@: r.navarro@icp.csic.es*

### Introducción

Hydrogen production from water is one of the most promising technologies in the field of solar fuel production. One of the most studied methods in the last decades has been the use of two-step water-splitting thermochemical cycles based on metal oxides redox pair, in particular, based on iron oxide. This system, proposed for the first time in 1977 [1,2] splits water, producing oxygen and hydrogen, by continuously repeating the following steps:



Due to the problems associated to the high energy required to carry out the first endothermic step (energy losses, oxide sintering,...) it is crucial to lower the reduction temperature in the process. Because of this, mixed solid solutions  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) are being extensively investigated to reduce the thermal reduction temperature required for the pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Nickel ferrites ( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) result attractive materials since they have demonstrated to lower the reduction temperature of magnetite [3]. In spite that structural characteristics of nickel ferrites play a key role in its redox behavior, there is not a systematic study to analyze the influence of these parameters on their thermal reducibility. This work aims to study the effect of Ni concentration on the structure and redox properties of  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  ferrites for thermochemical water splitting reaction.

### Experimental

Five different nickel ferrites ( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$ ) were prepared by coprecipitation method [4] from stoichiometric amounts of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  nitrates using  $\text{NaOH}$  ( $7.2 \text{ mol L}^{-1}$ ) as precipitation agent. The precipitation was done at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  and under reflux and He atmosphere. After aging at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  for 1 hour, the precipitate was centrifuged and washed with water and acetone. Finally, the solids were dried under vacuum at  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  for 3 hours and calcined at  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  under vacuum for 1 hour.

The samples have been characterized by  $\text{N}_2$  adsorption (BET method), ICP, XPS, XRD, Mössbauer Spectroscopy, SEM and TEM. To study the redox properties of the samples thermal programmed reduction and oxidation analysis (TPR/TPO) have also been performed.

### Results and Discussion

Physicochemical characterization of ferrites samples showed differences in the structure, crystallinity, average crystallite size and redox properties, indicating the role of the cationic exchange of Fe by Ni in the properties of the different ferrites.

The XRD analysis (Figure 1) show one single crystalline phase for the samples with nickel content lower than  $x < 0.75$ , associated to ferrite structure. Samples with  $x = 0.75$  and  $1.00$  are less crystalline and presented a small amount of hematite phase. The lattice parameter of the cubic ferrite phase decreases almost linearly with the increase of the amount of nickel (from  $8.40$  to  $8.34$ ), which indicates that nickel is occupying the iron (II) site in the crystalline structure. The partial substitution of Fe by Ni leads to a modification in the mean crystallite size (calculated by Scherrer equation) that varies between  $20$  and  $25$  nm in all samples. External surface area of ferrites also changes with the partial substitution of Fe by Ni.

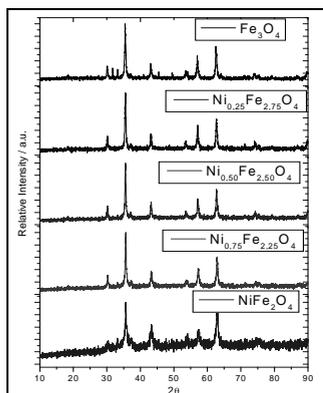


Figure 1.- X-ray diffractograms of  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ;  $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$

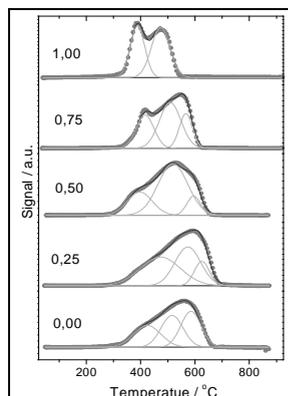


Figure 2.- TPR profiles of  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ;  $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$

The TPR results (Figure 2) shows a decrease of the reduction temperature and a narrowing in the reduction peaks with the increase of the nickel content, indicating that the nickel promotes the reduction of the ferrites. However, it was observed that the oxidation temperature (measured by TPO) increases with the nickel amount (from  $205$  to  $473$  °C), suggesting the nickel strongly stabilizes the ferrite for the oxidation. Changes in the composition and characteristics of the  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ferrites demonstrated to have a strong influence on the redox properties of the samples.

## Conclusions

Nanometric nickel ferrites with different Ni concentration have been successfully synthesized by coprecipitation method. Partial substitution of Fe by Ni produces textural and structural modifications in ferrites samples. It also facilitates the reduction of the ferrite but hinders its successive oxidation. Modifications in the redox characteristics of  $\text{NiFe}_{3-x}\text{O}_4$  are expected to have strong influence in its behaviour for the thermochemical water splitting reaction.

## Acknowledgments

The present work was performed within the research program supported by the CAM under Project S-0505/EN/0404. M.G.R. acknowledges financial support from *CAPES* and *CNPq* (Brazil)

## References

- [1] T. Nakamura, *Solar Energy* 19, 467 (1977)
- [2] T. Kodama, N. Gokon, *Chem. Rev.* 107, 4048 (2007)
- [3] K. Akanuma *et al.*, *J. Mater. Chem.* 3(9), 943 (1993)
- [4] T. Kodama *et al.*, *J. Mater. Chem.* 5(9), 1413 (1995)

## CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DRIFT DE LAS ESPECIES INTERMEDIAS EN LA REACCIÓN DE HIDROGENOLISIS DE GLICERINA

*F. M. Vila Ortiz, D. Durán Martín, M. López Granados y R. Mariscal. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). C/ Marie Curie, 2. Campus de Cantoblanco. 28049-Madrid.*

*@: franciscovila@icp.csic.es*

### Introducción

El uso y producción mundial de biodiésel ha aumentado considerablemente en los últimos años debido sobre todo a sus ventajas medioambientales y socioeconómicas. El proceso industrial de producción consiste en la transesterificación de aceites y grasas vegetales y animales con metanol para dar ésteres metílicos y glicerina. Por tanto, esta tendencia está provocando un excedente de glicerina en el mercado junto con un descenso paulatino de su precio. Consecuentemente la conversión de glicerina a productos de mayor valor añadido resulta muy atractiva [1] ya que contribuye a la reducción del coste global de producción de biodiésel. Uno de los procesos que mayor interés ha despertado en la comunidad científica es la hidrogenolisis de glicerina para dar propanodíoles en condiciones de operación moderadas ( $P < 2\text{MPa}$ ) mediante el empleo de catalizadores basados en Cu [2-3]. El mecanismo de reacción se describe en dos etapas: una de deshidratación seguida de una hidrogenación. Sin embargo, esta propuesta esta sujeta a debate. Por esta razón, en este trabajo se ha empleado la espectroscopia DRIFT con el propósito de identificar las especies derivadas de la interacción glicerina-sólido en atmósfera reductora y su evolución con la temperatura.

### Experimental

Para este estudio se ha utilizando el catalizador comercial  $\text{Cu/ZnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Katalco<sup>TM</sup> 51-8). Se calcinó en un flujo de  $100\text{ mLmin}^{-1}$  20 % v/v  $\text{O}_2/\text{Ar}$  a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 h rampa  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Seguidamente, se activó bajo una corriente reductora,  $100\text{ mLmin}^{-1}$  5 % v/v  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , a  $300^\circ\text{C}$  durante 1 h, rampa de  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . A continuación se añadió sobre el catalizador una cantidad apropiada de glicerina. Esta pasta se diluyó al 20 % en peso con KBr. Los espectros DRIFT se realizaron a distintas temperaturas en intervalos de  $25^\circ\text{C}$  hasta  $225^\circ\text{C}$ . Antes de recoger los espectros las muestras se mantuvieron a dicha temperatura durante 30 min. Los espectros DRIFT se realizaron en un espectrómetro Nicolet 5700 recogiendo 128 scans con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los espectros DRIFT recogidos para el catalizador en atmósfera inerte y reductora. La presencia de catalizador modifica en gran medida el comportamiento de las bandas de glicerina si se compara con los espectros de glicerina en ausencia de catalizador (no mostrado). Las bandas más notables que aparecen en presencia de catalizador son aquellas a  $2845\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$ , región tensión C-H, la banda con máximo a  $1734\text{ cm}^{-1}$ , que se puede asignar a una vibración de tensión C=O del grupo carbonilo, la banda a  $1647\text{ cm}^{-1}$ , asignada a deformación  $\text{H}_2\text{O}$ , y las bandas a  $1540\text{ cm}^{-1}$ , asignables a carbonatos superficiales. Este conjunto de bandas presenta un comportamiento similar

con la temperatura alcanzando la máxima intensidad a 125° C y disminuyendo a mayores valores. Otras bandas a 1110 y 1040  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a tensión del enlace C-O de alcoholes secundario y primario, respectivamente, no mantienen su intensidad relativa siendo más acusada la disminución de intensidad en los alcoholes primarios. Además, en atmósfera reductora esta banda sufre un desplazamiento al azul de 20  $\text{cm}^{-1}$  a temperaturas superiores a 150° C, lo que sugiere una interacción entre los alcoholes primarios que permanecen y la superficie.

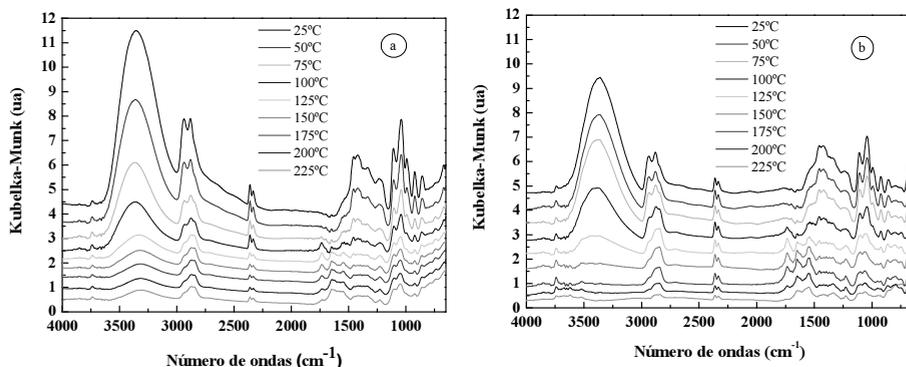


Figura 1. Espectros DRIFT del catalizador CuZnAl en contacto con glicerina y su evolución con la temperatura. (a) Atmósfera inerte y (b) atmósfera reductora.

Estos datos sugieren la formación de especies orgánicas con un grupo carbonilo que mantienen una estructura similar a la de glicerina y cuya formación podría proceder a través de los alcoholes primarios. Las bandas generadas en la región de 2800  $\text{cm}^{-1}$  y la relación de intensidad de las bandas de alcoholes primarios y secundarios sugieren que el carbonilo se forma sobre los alcoholes primarios dando lugar a gliceraldehído. Sin embargo, con nuestros resultados no podemos descartar la formación en el medio de reacción de otras especies carbonílicas tales como acetol. Para obtener conclusiones más precisas se llevará a cabo un análisis exhaustivo combinando la espectroscopia DRIFT con la espectrometría de Masas. El acoplamiento de estas técnicas junto con el uso de isótopos podrá aportar información más detallada que nos ayude a la asignación y al entendimiento de las especies generadas en reacción.

## Conclusiones

Mediante espectroscopia DRIFT se ha podido identificar una banda carbonilo a 1734  $\text{cm}^{-1}$ , sugiriendo la formación de gliceraldehído como especie intermedia en la hidrogenolisis de glicerina. Otro intermedio tal como acetol no puede ser descartado a partir de estos datos.

## Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto ENE-2006-15116-C04-01) por la financiación de este trabajo.

## Referencias

- [1] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen; *Chem. Rev.* 108, 5253 (2008).
- [2] M. A. Dasari, P. P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes; *Appl. Catal. A: Gen.* 281, 255 (2005).
- [3] D. Durán Martín, R. Mariscal, M. López Granados; comunicación en Europacat IX. Salamanca. Spain. (2009).

## **CONTROL DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE TITANOSILICATOS PARA REACCIONES DE ACETILACIÓN**

*C. Rubio, C. Casado, C. Téllez, J. Coronas, Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza, C/Maria de Luna 3, 50018 Zaragoza  
@: cesar.rubio@unizar.es*

### **Introducción**

El titanosilicato microporoso ETS-10 está formado por octaedros  $TiO_6$  y tetraedros  $SiO_4$  enlazados mediante átomos de oxígeno. El material JDF-L1, por su parte, es un titanosilicato microporoso laminar formado por pirámides de base cuadrada,  $TiO_5$ , en las que los iones de Ti (IV) aparecen en quinto grado de coordinación y cada átomo de oxígeno de la base está unido a tetraedros  $SiO_4$  formando láminas continuas.

El ETS-10 se emplea frecuentemente como catalizador [1, 2]. En el caso concreto de la acetilación de alcoholes, Waghmode y cols. [3] realizaron un estudio de la acetilación de diversos alcoholes con ácido acético utilizando como catalizador ETS-10 intercambiado con distintos cationes. El JDF-L1, al poseer el titanio en quinto grado de coordinación, ofrece una ventaja adicional para la catálisis oxidativa [4].

En este trabajo se estudia la síntesis de estos dos titanosilicatos, en lo que al control de su tamaño de partícula se refiere, para mejorar el acceso a los centros activos del catalizador y su posible aplicación a reacciones de acetilación.

### **Experimental**

En este trabajo se ha empleado como catalizador ETS-10 sintetizado con dos fuentes diferentes de titanio, que dan lugar a tamaños de cristales distintos [5], y JDF-L1, en cuya síntesis se puede controlar también el tamaño de cristal [6].

El ETS-10 se preparó mediante los procedimientos de síntesis ya descritos [5]. Los cristales de ETS-10 de 400 nm, aproximadamente, se sintetizaron mediante síntesis hidrotermal a 230 °C durante 24 horas, utilizando  $TiO_2$  anatasa (Aldrich) como fuente de titanio. Los cristales de ETS-10 de 30  $\mu m$ , aproximadamente, se prepararon también por síntesis hidrotermal a 230 °C durante 48 horas, pero utilizando una disolución de  $TiCl_3$  al 15% en peso en 10 % en peso de HCl (Merck) como fuente principal de titanio.

La síntesis de JDF-L1 con siembra y sin siembra también se ha publicado recientemente [6]. En primer lugar se sintetizó JDF-L1 empleando  $TiCl_3$  (20 % peso en 3 % peso HCl, Alfa Aesar) como fuente de titanio. Esta síntesis hidrotermal se realizó a 230 °C durante 93 horas. El JDF-L1 obtenido es el que se añadió molido a la segunda síntesis de JDF-L1 en una cantidad correspondiente al 0,3 % en peso del gel. El tiempo de reacción de la segunda síntesis fue de 24 h siendo el resto de variables igual que la primera síntesis.

## Resultados

Las síntesis se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopías electrónicas de barrido y transmisión, análisis termogravimétrico y adsorción de N<sub>2</sub>. En la Tabla 1 se recogen las características más significativas de las muestras obtenidas. En todos los casos se obtienen las fases ETS-10 ó JDF-L1 prácticamente puras con pequeñas impurezas, en algunos casos, de cuarzo, umbita, ETS-4 y AM-3 en el caso de la síntesis de ETS-10 y de cristobalita en el caso de la síntesis de JDF-L1.

Tabla 1. Características de los distintos titanosilicatos empleados

Material	Precursor	Semilla	Tamaño medio, $\mu\text{m}$	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g
ETS-10	TiO <sub>2</sub>	-	0,32 x 0,41	308 ± 9
ETS-10	TiCl <sub>3</sub>	-	16,4 x 32,5	253 ± 7
JDF-L1	TiCl <sub>3</sub>	-	50 x 50	12,9 ± 0,1
JDF-L1	TiCl <sub>3</sub>	JDF-L1	3 x 3	29,6 ± 0,1

Se observa también una importante disminución en el tamaño de los cristales de ETS-10 al usar TiO<sub>2</sub> como precursor y en el JDF-L1 al utilizar siembra. La superficie BET del JDF-L1 es pequeña ya que el tamaño de los poros es menor que la molécula de nitrógeno. En un estudio posterior, se deslaminará el JDF-L1 para que de esta manera aumente su superficie BET. En las Figuras 1, 2 y 3 se muestran imágenes TEM y SEM del ETS-10 y JDF-L1.

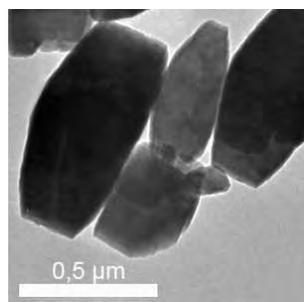


Figura 1.- TEM de ETS-10 sintetizado a partir de TiO<sub>2</sub>-anatasa a 230 °C y 24 h

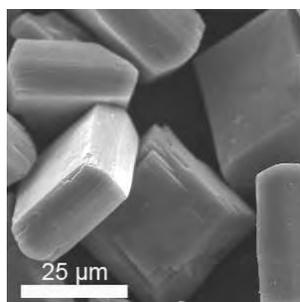


Figura 2.- SEM de ETS-10 sintetizado a partir de TiCl<sub>3</sub> a 230 °C y 48 h

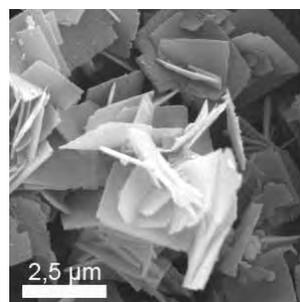


Figura 3.- SEM de JDF-L1 sintetizado con siembra molida a 230 °C y 24 h

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación mediante los proyectos MAT2007-61028 y PET2006\_0770.

## Referencias

- [1] E. J. Dorskocil, *Micropor Mesopor Mat.* 76, 177 (2004)
- [2] Y. Goa, P. Wu, T. Tatsumi, *J Catal* 224, 107 (2004)
- [3] S. B. Waghmode, V. V. Thakur, A. Sudalai, S. Sivasanker, *Tetra Lett* 42, 3145 (2001)
- [4] S. Ferdov, V. Kostov-Kytin, O. Petrov, *Chem Comm* 16, 1786- (2002)
- [5] C. Casado, Z. Amghouz, J. R. García, K. Boulahya, J. M. González-Calbet, C. Téllez, J. Coronas, *Mater Res Bull*, doi:10.1016/j.materresbull.2009.01.015 (2009)
- [6] C. Rubio, C. Casado, S. Uriel, C. Téllez, J. Coronas, *Mat Lett* 63, 113 (2009)

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO EN MATERIALES SBA-15

*C. Blanco, B. Ortiz, C. Pesquera, F. González, A. Perdigón, Grupo de Química Inorgánica,  
E.T.S.I.I. y T., Universidad de Cantabria, Av. de los Castros, s/n, 39005, Santander  
@: [blancoc@unican.es](mailto:blancoc@unican.es)*

### **Introducción**

La búsqueda de nuevos materiales para soportes ha conducido a considerar la aplicación como tal de materiales silícicos mesoestructurados, como SBA-15 y SBA-15 con Mg. Materiales que poseen un conjunto de propiedades fisicoquímicas que les hace potencialmente aptos para su uso como soportes de catalizadores [1-2].

Por otra parte, la síntesis de catalizadores heterogéneos a través de complejos organometálicos es un método usado para estabilizar catalizadores homogéneos y obtener pequeñas partículas metálicas de tamaño y estructura uniforme, y en muchos casos resistentes a la sinterización [3-4]. En la presente comunicación se pretende conjugar ambos aspectos.

Por todo ello, en este trabajo se pretende estudiar la **idoneidad** del uso de materiales silícicos mesoestructurados SBA15 y SBA-15 con Mg, sintetizados en el laboratorio, como **soporte** de catalizadores de Rodio (sólo o con Estaño como promotor). Se analizará el efecto del soporte en la incorporación de la fase activa y en **el comportamiento catalítico** en la hidrogenación de crotonaldehído en fase gas y presión atmosférica, así como la influencia de diferentes variables de trabajo (temperatura de reacción y de reducción de la fase activa y la adición de Sn. A efectos comparativos se sintetizarán, catalizadores soportados sobre sílice comercial.

### **Sección Experimental**

La sílice utilizada como soporte fue una sílice comercial (denominada Sílice) y los materiales mesoporosos SBA-15 y SBA-15 con Mg fueron sintetizados en el laboratorio. Para llevar a cabo la síntesis del material SBA-15 se utilizó como fuente de silicio el tetaetil ortosilicato (TEOS) mezclado con un polímero en medio ácido y sometiendo a la mezcla a presión en autoclave a 100°C durante 48 h, filtrado y secado en estufa. La preparación de SBA-15 con Mg se realizó añadiendo a los reactivos anteriores Mg en forma de acetato (20%) en el proceso de síntesis. La mezcla se agitó durante 24h a 60°C y se llevó a sequedad. Posteriormente, los dos sólidos fueron calcinados a 550°C durante 6 h en aire. Estos sólidos fueron denominados SBA-15 y SBA-15-Mg, respectivamente.

La incorporación de la fase metálica (1%Rh) en los soportes fue realizada en un medio cetónico mediante adsorción en disolución de un organometálico de rodio a temperatura ambiente [3-4]. El porcentaje de Sn agregado, en su caso, previa incorporación al Rh, fue llevada a cabo mediante impregnación a través de acetato de Sn, con cargas del 1 y 1.7%. Tanto los

soportes, SBA-15 y SBA-15-Mg, sintetizados como los catalizadores de Rh preparados fueron caracterizados por diversas técnicas químico-físicas.

El comportamiento catalítico fue estudiado en la reacción hidrogenación de crotonaldehído en fase gas, a presión atmosférica y temperaturas entre 60 y 280°C a intervalos de 20°. Todos los sistemas de Rh/soportado y de Rh promovido con Sn/soportado, fueron reducidos in situ a 500°C, y en su caso a 200 y 300°C, bajo flujo de hidrógeno. Los productos de la reacción de la hidrogenación del crotonaldehído fueron analizados por CG.

### Resultados

Los materiales mesoporosos sintetizados SBA-15 y SBA-15-Mg, presentan valores de superficie específica de 545m<sup>2</sup>/g y 439m<sup>2</sup>/g respectivamente. La sílice tiene 486 m<sup>2</sup>/g.

Todos los materiales sintetizados, así como la sílice han resultado soportes idóneos para preparar catalizadores de Rh y de Rh promovido con Sn. Las características de los soportes (sobre todo la presencia del Mg), y en su caso la del Sn, han influido, en general muy favorablemente en la capacidad de la incorporación tanto de la carga como de la dispersión metálica. Por otra parte, la dispersión metálica crece notablemente al incrementar la temperatura de reducción desde 200 a 500°C. El catalizador soportado sobre SBA-15-Mg, con 1.7% de Sn como promotor, ha sido el que ha alcanzado mayor dispersión 53% (con tamaño de partícula de Rh de 2nm) así como el que presenta mayor cantidad de Rh anclado (99%).

En relación con el comportamiento catalítico cabe destacar que los catalizadores Rh/soporte, sin la presencia de Sn, son muy activos, pero poco selectivos hacia alcohol crotilico (AC). El único catalizador que presenta cierta selectividad es el Rh/SBA-15. Respecto a los catalizadores con Sn como promotor, el más favorable ha resultado el catalizador de Rh /SBA-15-Mg con 1.7% de Sn, el cual presenta, a todas temperaturas ensayadas, selectividad hacia AC (alcanzando a 60°C el 16,5%), siendo el resultado más óptimo a 200-220°C. Así mismo se han manifestado activos y selectivos los catalizadores Rh/SBA-15 y Rh/ Sílice promovido con Sn, alcanzando mayor selectividad cuando la carga de Sn crece de 1 a 1.7%. En general, para todos los catalizadores preparados la conversión aumenta al aumentar la temperatura de reacción.

En definitiva, se podría concluir que tanto el soporte SBA-15 como SBA-15-Mg sintetizados, han resultado soportes idóneos para preparar catalizadores de Rh y Rh promovido con Sn; existiendo una clara dependencia de la selectividad de la reacción hacia la obtención de alcohol crotilico, con la presencia de Mg en el soporte y de Sn como promotor.

### Agradecimientos:

A la Dirección General de Investigación de Ministerio de Educación y Ciencia por la financiación del proyecto: MAT2006-03683.

### Referencias

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279, 548 (1998).
- [2] Z. Lu, S. Ji, H. Liu, Ch. Li, *Chinese J. Chem. Eng.*, 16(5), 740 (2008).
- [3] C. Blanco, R. Ruiz, C. Pesquera, F. González, *Appl. Organometal. Chem.*, 16, 84 (2002).
- [4] R. Ruiz, C. Pesquera, F. González, C. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.*, 257, 165 (2004).

## CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE NI/RU PARA LA HIDROGENACIÓN DE ACETONITRILO.

*C. García Sancho, A. Infantes Molina, P. Braos García, E. Rodríguez castellón, y A. Jiménez López, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, s/n, Málaga, España  
@: ainfant@s@uma.es*

### Introducción.

La hidrogenación de nitrilos para la obtención de aminas en fase gaseosa y a presión atmosférica se presenta como una alternativa a la hidrogenación en fase líquida a elevadas temperaturas y presiones. Entre los catalizadores empleados, se han destacado en la bibliografía, por su selectividad hacia la amina primaria, aquellos de Ru metálico soportado, si bien la actividad catalítica resultó ser muy baja [1].

En el presente trabajo se ha preparado una serie de catalizadores bimetálicos de Ni y Ru soportados sobre una sílice mesoporosa tipo SBA-15, para su ensayo en la reacción de hidrogenación de acetonitrilo. Los metales se han soportado mediante impregnación a humedad incipiente, empleando disoluciones acuosas de citrato de níquel y tricloruro de rutenio, de tal manera que la carga total de metal se ha mantenido constante (500  $\mu\text{moles/g}$ ), si bien se ha modificado la relación molar Ni/(Ni+Ru). Asimismo, también se han preparado los correspondientes catalizadores monometálicos de Ni y Ru, para su comparación (Tabla 1). Tras la impregnación con la sal de níquel, los sólidos se calcinaron a 450 °C, antes de proceder a la impregnación con la sal de rutenio. Para la obtención de los catalizadores, dichos sólidos se trataron a 100 °C en helio, y luego a 400 °C en hidrógeno.

Tabla 1. Composición química de los catalizadores, resultados de la desorción térmica programada de H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, y resultados catalíticos.

Catalizador	Ni/(Ni+Ru)	$\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$	Conv. Inicial (%)	Selec. EA (%)
Ni	1.00	1.9	317	88.8	58.7
NiRu0.89	0.89	1.3	275	100	59
NiRu0.80	0.80	1.9	262	100	59
NiRu0.70	0.70	15.9	310	73.5	52.2
NiRu0.50	0.50	21.4	577	81.1	52
NiRu0.3	0.30	27.2	1138	68.7	50.6
Ru	0.00	11.0	504	0	0

La difracción de rayos X a bajos ángulos de los catalizadores indican que la estructura hexagonal formada por los canales del soporte mesoporoso se mantiene tras los procesos de preparación de los catalizadores. Por otra parte, las correspondientes isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K son todas análogas a la del soporte: de tipo IV según la IUPAC, con un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar que tendría lugar en los mesoporos. La distribución de tamaños de poros indica unos de diámetros de poros de 40 Å, lo que conlleva un espesor de las paredes del soporte de unos 53 Å. El análisis por TEM corrobora dichos parámetros.

El estudio por TEM indica que en el material de níquel puro las partículas metálicas son muy pequeñas, y están homogéneamente distribuidas por la superficie del soporte. Lo mismo puede decirse del catalizador de rutenio puro, donde incluso se pueden observar las partículas alineadas, lo que consideramos como una prueba de su localización en el interior de los poros tubulares del soporte. Sin embargo, en los materiales bimetálicos las partículas metálicas se distribuyen de forma heterogénea: por una parte, existen partículas de gran tamaño o bien agregados de partículas pequeñas, que se sitúan en la superficie externa del soporte, y que apenas interaccionan con éste; por otra parte, también pueden observarse partículas muy pequeñas, que interaccionan fuertemente con el soporte, y que se sitúan en el interior de los canales del material mesoporoso. La proporción de ambos tipos de partículas depende de la composición de los catalizadores, siendo más escasos los aglomerados cuanto más rico es el catalizador en rutenio.

La acidez de los catalizadores, medida por desorción térmica programada de amoníaco, apenas se modifica con respecto a la del catalizador de níquel puro tras las primeras adiciones de rutenio, si bien sufre un aumento importantísimo en las dos muestras más ricas en rutenio. Asimismo, también se ha llevado a cabo la desorción térmica programada de  $H_2$  previamente quimisorbido a temperatura ambiente sobre los catalizadores. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Puede verse que la superficie metálica permanece casi constante para pequeñas adiciones de rutenio, sin embargo, crece de forma muy pronunciada para relaciones  $Ni/(Ni+Ru)$  iguales o inferiores a 0.7, lo que podría indicar la distinta naturaleza de dicha superficie metálica (Fig.1), tal y como ya ocurría con los datos de acidez.

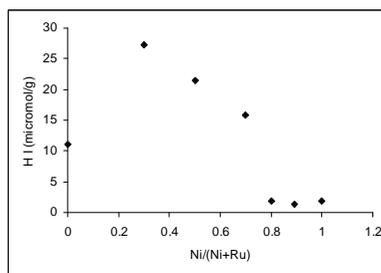


Figura 1. Micromoles de hidrógeno desorbido correspondientes a la señal H I.

Estos materiales se han ensayado en la reacción de hidrogenación de acetonitrilo, para dar etilamina (EA), dietilamina (DEA) y trietilamina (TEA). El catalizador de Ru puro resultó ser inactivo. La actividad catalítica inicial (Tabla 1) es máxima para los catalizadores con menor superficie metálica, es decir, aquellos que apenas quimisorben hidrógeno, dato que concuerda con otros resultados expuestos en la bibliografía [2, 3]. Respecto a la selectividad hacia EA a conversión constante, ésta es máxima para aquellos materiales con poca superficie metálica y poco ácidos. Los datos parecen indicar que es la composición de la fase metálica la que controla la selectividad, así como la actividad catalítica. Asimismo, la introducción de Ru en pequeñas cantidades hace mejorar la actividad catalítica del catalizador de níquel, aunque no así la selectividad hacia la amina primaria.

#### Referencias

- [1] Y. Huang, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 188, 215 (1999).
- [2] Y. Huang, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 184, 247 (1999).
- [3] B. Bigot, F. Delbecq, A. Milet, V.H. Peuch, *J. Catal.* 159, 383 (1996).

## MONOLITOS ORO/BENTONITA/FECRALLOY PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO Y FENOL

*M.I. Domínguez<sup>1</sup>, L.M. Martínez T<sup>1</sup>, N. Sanabria<sup>2</sup>, S. Moreno<sup>2</sup>, R. Molina<sup>2</sup>, J.A. Odriozola<sup>1</sup>, M.A. Centeno<sup>1</sup>.* <sup>1</sup>Dpto. Q. Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, U. de Sevilla-CSIC, Avda. Américo Vespucio, 49, 41092, Sevilla. <sup>2</sup>Estado sólido y Catálisis Ambiental, Dpto. de Química, U. Nal. de Colombia, Carrera 30 N° 45-03, Bogotá.  
@: *mleal@icmse.csic.es*

### Introducción

Las bentonitas naturales pilarizadas con Al y Fe presentan importantes propiedades catalíticas en reacciones de interés medioambiental como la oxidación de fenol en medio acuoso o la oxidación de CO en fase gas. Trabajos previos demuestran como la adición de oro mejora ostensiblemente la actividad de estos materiales en la reacción de oxidación de CO. Por otra parte, los monolitos son uno de los dispositivos más innovadores aparecidos en las últimas décadas en la catálisis heterogénea. Gracias a sus propiedades su uso se ha extendido en aplicaciones medioambientales, entre ellas la combustión catalítica. Los monolitos metálicos presentan mayor resistencia mecánica y conductividad térmica que los cerámicos, pudiendo además construirse con una mayor densidad de celdas. Este trabajo recoge la preparación, caracterización y estudio de la actividad catalítica en reacciones de oxidación de una serie de monolitos de Fecralloy sobre los que se ha depositado catalizadores a base de bentonita pilarizada con Al y Fe, con y sin oro.

### Experimental

Como arcilla de partida se ha empleado una bentonita natural colombiana. La pilarización se llevó a cabo mediante intercambio iónico del mineral con una disolución de cationes  $Al^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  en una relación molar Fe/Fe+Al del 10% [1]. El catalizador con 1% de Au se preparó por precipitación-depósito [1]. Para el recubrimiento de los monolitos, y con la ayuda de ultrasonidos, se prepararon suspensiones con un 1.7% en peso de sólidos. Los monolitos, con 55 celdas.cm<sup>-2</sup>, se prepararon enrollando conjuntamente una lámina lisa y otra rizada de Fecralloy. Previamente al depósito, el monolito se calcinó a 900°C en aire sintético durante 22 h, con el fin de crear una capa de óxidos que asegure el anclaje de la capa catalítica [2]. El recubrimiento del monolito se realizó por inmersión en la suspensión durante 1 min y posterior emersión a 3 cm.h<sup>-1</sup>. El exceso de suspensión se eliminó por centrifugación a 400 rpm durante 10 min. El monolito se secó a 120°C y se calcinó a 400°C. Este proceso se repite tres veces, hasta conseguir una carga de catalizador del orden de los 100 mg.

### Resultados y discusión

Todos los sistemas preparados se han caracterizado empleando las técnicas habituales (DRX, FRX, SEM, TEM,  $S_{BET}$ ). Los resultados de la caracterización ponen de manifiesto que las bentonitas pilarizadas mantienen su estructura, composición y propiedades texturales tanto tras la deposición sobre los dispositivos monolíticos como tras las reacciones estudiadas. La Figura 1 muestra los resultados de actividad catalítica en la oxidación de CO para los dispositivos estudiados. La bentonita pilarizada presenta una baja actividad, la cuál mejora significativamente tras la deposición del oro.

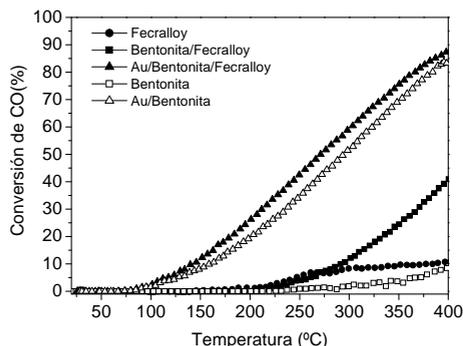


Figura 1.- Actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO sobre los dispositivos estudiados

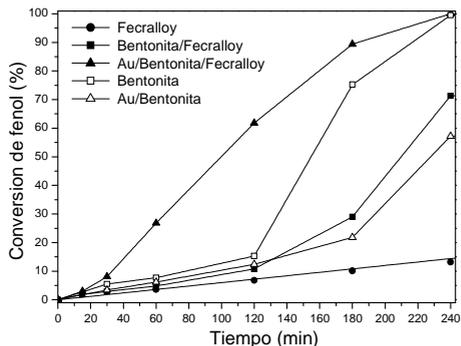


Figura 2.- Actividad catalítica en la reacción de oxidación de fenol sobre los dispositivos estudiados

En el caso de los monolitos, la actividad sigue la secuencia  $\text{Au/Bent/FCR} > \text{Bent/FCR} > \text{FCR}$ . El monolito recubierto de bentonita pilarizada alcanza mayor actividad que la bentonita pilarizada en polvo o que el monolito sin recubrir. Resultados recientes [2] indican que el proceso de recubrimiento da lugar a modificaciones en la capa de óxidos formada durante el pretratamiento térmico del monolito, produciéndose la difusión de elementos de la masa hacia la superficie externa y, en el sentido contrario, elementos del recubrimiento catalítico migran hacia la interfase metal-óxido. Este proceso conlleva la modificación tanto del espesor como de la composición de la capa de óxidos externa. Esta interacción soporte-recubrimiento podría ser responsable de la mejor actividad del monolito Bent/FCR en comparación con el monolito sin recubrir o la bentonita en polvo. Sin embargo, el monolito Au/Bent/FCR y el catalizador Au/Bent en polvo presentan actividades muy similares, indicando que el papel del oro, en este sistema, es más determinante que el de los metales de transición, debiéndose la actividad catalítica principalmente a la presencia de sitios activos de oro. Los resultados del test de oxidación de fenol se presentan en la Figura 2. La actividad de los monolitos sigue la misma secuencia que en la reacción de oxidación de CO, siendo el monolito Au/Bentonita/Fecralloy el más activo durante todo el tiempo de reacción, alcanzando una conversión de fenol del 100% a los 240 min de reacción. Sin embargo, la bentonita en polvo presenta mejores resultados que el catalizador Au/Bentonita en polvo, lo cual ha sido relacionado con el bloqueo de la porosidad por la deposición del oro [3].

## Conclusiones

Se ha logrado depositar bentonita pilarizada (con y sin oro) sobre dispositivos monolíticos metálicos sin alterar sus características estructurales. El uso del monolito como soporte mejora la actividad en ambas reacciones, tanto en fase gas (CO) como en fase líquida (fenol), siendo más evidente esta mejora en el caso de la oxidación de fenol. Además, el uso de un soporte estructurado para el catalizador en polvo en el caso de una reacción como la oxidación de fenol, que tiene lugar en medio líquido, ofrece la ventaja adicional de facilitar la separación del catalizador del medio de reacción.

## Referencias

- [1] J.G. Carriazo, L.M. Martínez, J.A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, M.A. Centeno, *App. Catal. B* 72, 157 (2007).
- [2] L.M. Martínez T, O. Sanz, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Chem. Eng. J* (2008) doi 10.1066/j.cej.2008.12.030.11
- [3] J.G. Carriazo, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Surf. Sci.* 255, 3354 (2008).

## **EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN CON TIERRAS RARAS Y METALES DE TRANSICIÓN SOBRE SOPORTES TIPO CeO<sub>2</sub>, Y SU APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN CATALITICA DE CO**

*W.Y. Hernández\*, M.A. Centeno, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Universidad de Sevilla-CSIC, Avda. Américo  
Vespucio, 49. 41092 Sevilla-España  
\*willinton.yesid@icmse.csic.es*

### **Introducción**

En la actualidad, el empleo de CeO<sub>2</sub> como soporte catalítico activo en procesos de oxidación de CO, tales como oxidación total (TOX), oxidación preferencial en presencia de H<sub>2</sub> (PROX), y la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS), ha sido ampliamente difundido y estudiado [1]. En este aspecto, el enfoque general de dichas investigaciones ha apuntado a la mejora de las propiedades redox y/o de almacenamiento de O<sub>2</sub> propias del óxido de cerio, dada la estrecha relación existente entre estas características y la actividad intrínseca del soporte [2,3]. Una forma de lograrlo es modificar las propiedades estructurales y químicas del CeO<sub>2</sub> mediante la introducción de cationes dopantes en su estructura, ya sean metales de transición como el Zr [4], o metales de tierras raras [5].

Teniendo en cuenta la diversidad de sistemas y resultados mostrados en la literatura, con el presente estudio se plantea evaluar el efecto de la modificación del óxido de cerio con metales de transición tales como el Mn, Fe y Cu, frente a la modificación con metales de tierras raras tales como La, Eu y Gd, partiendo de una misma metodología de síntesis. Asimismo, se evalúa la actividad catalítica de dichos materiales frente a la reacción de oxidación total de CO.

### **Experimental**

Los sólidos estudiados fueron sintetizados por el método de coprecipitación, partiendo de los nitratos respectivos, y empleando NH<sub>3</sub> al 32 % v/v como agente precipitante. En todos los casos la modificación se llevó a cabo partiendo de un 10 % (p/p) nominal del óxido del metal dopante. Todos los materiales fueron calcinados a 300 °C.

La caracterización básica de los sólidos se llevó a cabo por medio de técnicas tales como fluorescencia de rayos X, adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman. El protocolo empleado para la evaluación catalítica de los materiales frente a la reacción de oxidación de CO ha sido previamente reportado por nuestro grupo en la literatura [6].

### **Resultados y discusión**

En la tabla 1 se presentan resumidas algunas de las características estructurales y texturales obtenidas para los materiales sintetizados. En general, la introducción del metal dopante provoca un aumento en el área superficial, acompañado de una disminución en el tamaño de dominio cristalino. Todos los sólidos obtenidos conservan la estructura cristalina del CeO<sub>2</sub>. La ausencia de otras fases cristalinas asociadas a los metales dopantes puede ser debida a la inserción de los mismos en la estructura del CeO<sub>2</sub> y/o a la generación de fases altamente dispersadas. En dicho aspecto, la figura 1

muestra la correlación existente entre el parámetro de red y el radio iónico del metal empleado como dopante.

Tabla 1. Propiedades estructurales y texturales obtenidas para los sólidos estudiados

Sólido	T.C. (nm)	Fase analizada	a (Å)	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
CeO <sub>2</sub>	15	F	5,4142	69
Ce_La(10)	11	F	5,4378	98
Ce_Eu(10)	13	F	5,4251	84
Ce_Gd(10)	11	F	5,4209	96
Ce_Mn(10)	9	F	5,3957	140
Ce_Fe(10)	10	F	5,3900	81
Ce_Cu(10)	9	F	5,4094	76

F: Cúbica tipo-F T.C.: Tamaño cristalito a: Parámetro de red

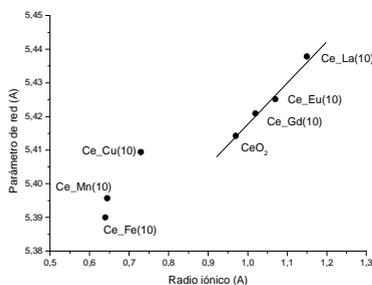


Figura 1. Parámetro de red Vs. radio iónico del catión dopante

Para los materiales dopados con tierras raras existe una correlación lineal entre el aumento del parámetro de red y el radio iónico del metal dopante, asociado a la incorporación de dicho catión en la estructura del CeO<sub>2</sub>. En el caso de los materiales dopados con metales de transición dicha tendencia no es muy clara, debido posiblemente a la presencia del metal dopante en diferentes estados de oxidación.

La actividad catalítica (figura 2) muestra que los óxidos dopados con metales de transición son mucho más activos que los sólidos dopados con metales de tierras raras. Este resultado pone de manifiesto la naturaleza activa intrínseca de los óxidos de metales de transición incorporados, y que muy seguramente actúan como centros activos para la reacción estudiada [1].

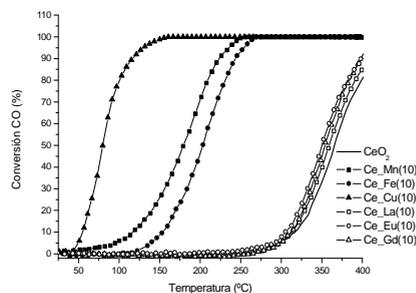


Figura 2. Conversión de CO en función de la temperatura para los sólidos estudiados

En el caso de los óxidos dopados con metales de tierras raras, la presencia de éstas favorece el incremento en el número de vacantes de oxígeno de los soportes. Sin embargo, aunque dichas vacantes aniónicas favorezcan la activación del oxígeno en el mecanismo de la reacción de oxidación de CO [2], la quimisorción del CO no se ve tan favorecida como si sucede con metales de transición.

#### Agradecimientos

La financiación de este proyecto es agradecida a la Junta de Andalucía (TEP-106) y al MYCT de España (MAT2006-12386-C05-01). F. Romero-Sarria agradece al Ministerio de Educación y Ciencia Español por su contrato (programa Ramon y Cajal). W.Y. Hernández agradece al programa AlBan la beca concedida (E06D101739CO).

#### Referencias

- [1] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, D. Duprez, *Top. Catal.* 51, 76 (2008).
- [2] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, *Surf. Sci. Rep.* 62, 219 (2007).
- [3] C.T. Campbell, C.H.F. Peden, *Science* 309, 713 (2005)
- [4] B.M. Reddy, P. Bharali, P. Saikia, S.E. Park, M.W.E. Van den Berg, M. Muhler, W. Grünert, *J. Phys. Chem. C* 112, 11729 (2008).
- [5] W.Y. Hernández, M. A. Centeno, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, *J. Phys. Chem. C*, 113, 5629 (2009).
- [6] M.A. Centeno, M.C. Hidalgo, M.I. Dominguez, J.A. Navio, J.A. Odriozola, *Catal. Lett.* 123, 198 (2008).

## EFFECTO DE LAS MICROONDAS EN LAS PROPIEDADES ÁCIDAS DE Ni-MORDENITAS

O. Bergadà,<sup>a</sup> E. Boix,<sup>a</sup> Y. Cesteros,<sup>a</sup> P. Salagre,<sup>a</sup> F. Medina,<sup>b</sup> J.E.Sueiras<sup>b</sup>, <sup>a</sup>Facultad de Química,  
<sup>b</sup>ETSEQ, Universidad Rovira i Virgili, C/Marcel·lí Domingo s/n, Tarragona  
@: olga.bergada@urv.cat

### Introducción

La mordenita es una zeolita tipo pentasil que se utiliza como catalizador ácido en procesos industriales como el craqueo y la isomerización de hidrocarburos. Está constituida por dos tipos de canales paralelos: los llamados canales principales con anillos de 12 ( $7.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ ) y otros más estrechos con anillos de 8 ( $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ ). Ambos canales están interconectados a través de los denominados “*side pockets*” [1]. La incorporación de Ni en zeolitas es muy interesante debido a las muchas aplicaciones que tiene este metal de transición como catalizador en reacciones de hidrogenación/deshidrogenación, hidrogenólisis, hidrocracking o hidroisomerización. Sin embargo, el método tradicional de intercambio catiónico en fase líquida sólo proporciona un 40-50 % de níquel intercambiado, dependiendo de la zeolita y de las condiciones de intercambio debido a la hidratación y/o hidrólisis que sufren los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  en medio acuoso que provoca un aumento en el tamaño efectivo de los cationes [2]. La tecnología microondas se está aplicando cada vez más en la preparación de materiales ya que disminuye considerablemente los tiempos de síntesis además de conferir propiedades diferentes a los materiales preparados respecto a los sintetizados mediante calentamiento convencional [3].

El objetivo de este trabajo es el estudio del efecto de las microondas en las propiedades ácidas de varias NiNa-mordenitas intercambiadas en fase líquida con una solución de nitrato de níquel en diferentes condiciones. La acidez se ha estudiado mediante TPD de  $\text{NH}_3$ , FTIR de piridina y mediante el uso de dos reacciones catalizadas por diferentes centros ácidos: la isomerización de óxido de estireno (OS) a  $\beta$ -fenilacetaldehído (FA) (principalmente catalizada por centros ácidos de Brønsted) y la apertura del anillo del óxido de estireno para la obtención de 2-etoxi-2-feniletanol (2-PEA) (principalmente catalizada por centros ácidos de Brønsted y Lewis) [4].

### Experimental

Los intercambios se realizaron mediante tratamiento de 0.5 g de Na-mordenita comercial (NaM) (Zeolyst, Si/Al=6.5) con una solución 1 M de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Dos muestras fueron intercambiadas mediante calentamiento convencional durante 24 h a 298 K (NiNaM1) y mediante microondas a 333 K durante 15 min (NiNaM2), respectivamente. Dos muestras más se prepararon mediante dos intercambios catiónicos en las mismas condiciones que la muestra NiNaM2 realizando una etapa de calentamiento intermedio entre los dos intercambios. Así, la muestra NiNaM3 fue calentada en una mufla convencional a 673 K durante 12 h en esta etapa intermedia mientras que la muestra NiNaM4 fue tratada en microondas a 453 K durante 6 h entre los dos intercambios. Las muestras fueron caracterizadas mediante XRD, fisiorción de  $\text{N}_2$ , XRF, TPD de  $\text{NH}_3$  y FTIR de piridina. Las reacciones de isomerización de óxido de estireno y de apertura del anillo de óxido de estireno se llevaron a cabo en fase líquida a 1 atmósfera y a temperatura ambiente con 0.8 g de catalizador, 20 ml de disolvente (etanol y tolueno, respectivamente) y 0.48 ml de óxido de estireno.

## Resultados y Discusión

En la tabla 1 se muestran los resultados de % Ni<sup>2+</sup> obtenidos mediante XRF. La muestra preparada mediante un intercambio con microondas seguido de una etapa de calentamiento también en microondas y un segundo intercambio en las mismas condiciones que el primero proporcionó un 84.5% de Ni<sup>2+</sup> intercambiado, mayor que el encontrado en la bibliografía. La etapa intermedia de calentamiento en microondas puede favorecer la migración de Ni<sup>2+</sup> deshidratado de los canales principales a los más estrechos, aumentando el Ni<sup>2+</sup> introducido tras el segundo intercambio.

Tabla 1. Caracterización de las muestras

Muestra	%Ni <sup>2+</sup> (XRF)	NH <sub>3</sub> T <sub>D</sub> (K) <sup>a</sup>			
		Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
NiNaM1	33.2		513(a)	813(b)	933(m)
NiNaM2	47.4	420(m)	500(a)	813(m)	920(b)
NiNaM3	52.2	407(a)	475(m)	813(mb)	871(mb)
NiNaM4	84.5	412(a)	495(m)	814(mb)	---

<sup>a</sup> T<sub>D</sub>: Máximos en los picos de desorción de NH<sub>3</sub>;  
(mb): intensidad muy baja; (b): intensidad baja;  
(m): intensidad media; (a): intensidad alta.

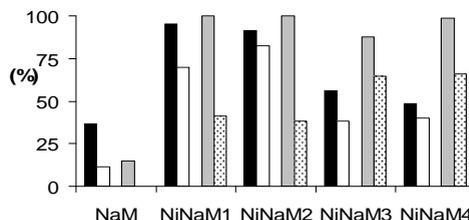


Figura 1. Actividad catalítica en la isomerización de OS  
■ conversión, □ rendimiento FA y en la apertura del anillo de OS: ▒ conversión, ▒ rendimiento 2-PEA.

Las mordenitas intercambiadas presentan diferentes propiedades ácidas dependiendo del contenido en Ni<sup>2+</sup> y de las condiciones de intercambio. Los espectros FTIR de piridina mostraron una ligera mayor cantidad de centros ácidos de Brønsted para las muestras intercambiadas una vez mientras que las muestras tratadas con microondas (especialmente las intercambiadas dos veces) presentan mayor cantidad de centros ácidos de Lewis. Los espectros de TPD de NH<sub>3</sub> mostraron un pico bastante intenso alrededor de 500 K (pico 2, Tabla 1) que se ha relacionado con los centros de Lewis debidos al Ni<sup>2+</sup> deshidratado y Na<sup>+</sup> residuales. Los picos 3 y 4, que aparecen a mayores temperaturas de desorción se han podido asociar a centros ácidos de Brønsted debido a H<sup>+</sup> que se introducen durante el proceso de intercambio (pH ácido de la disolución) y al efecto sinérgico entre estos H<sup>+</sup> y las especies de níquel presentes, respectivamente. El resultado más interesante es la aparición de centros ácidos más débiles (pico 1) únicamente en las muestras intercambiadas con microondas que aumenta de intensidad cuando la muestra ha sido sometida a microondas durante más tiempo (NiNaM3 y NiNaM4), relacionándose con el aumento de acidez de Lewis observada por IR. Creemos que las microondas pueden favorecer la hidrólisis de Ni<sup>2+</sup> comportando la formación de especies débilmente ácidas [Ni(OH)]<sup>+</sup>. Los resultados catalíticos (Figura 1) muestran una mayor conversión y rendimiento a FA en la isomerización de OS para las muestras intercambiadas una vez, con algo más de centros de Brønsted que favorecen esta reacción y menos cantidad de centros de Lewis que generan productos secundarios de condensación mientras que en la reacción de apertura del anillo de OS, la mayor cantidad de centros de Lewis presentes en las muestras intercambiadas dos veces debido a la acción del microondas, favorece un mayor rendimiento a 2-etoxi-2-feniletanol. Estos resultados confirman los previamente obtenidos mediante FTIR de piridina y TPD de NH<sub>3</sub>.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por el Ministerio de Educación y Ciencia y fondos FEDER (CTQ2005-02384/PPQ).

### Referencias

- [1] L. B. McCusker y C. Baerlocher, *Introduction of zeolite Science and Practice*, p. 48. Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [2] A. de Lucas, J.L. Valverde, F. Dorado, A. Romero, I. Asencio, *J. Mol. Catal. A: Chem* 225, 47 (2005).
- [3] D. M. P. Míngos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* 20, 1 (1991).
- [4] I. Salla, O. Bergadà, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J. E. Sueiras, T. Montanari, *J. Catal.* 232, 239 (2005).

## EFFECTO DEL SOPORTE SOBRE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES DE RUTENIO EN LA HIDROGENACION DE CITRAL

*I. J. Álvarez-Rodríguez<sup>a,b</sup>, A. Guerrero-Ruiz<sup>b,c</sup>, I. Rodríguez-Ramos<sup>a,c</sup>, A. Arcoya<sup>a,c</sup>. <sup>a</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie nº 2, 28049 Madrid. <sup>b</sup>Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica, UNED, Senda del Rey nº 9, 28040 Madrid. <sup>c</sup>Grupo de Diseño y Aplicación de Catalizadores Heterogéneos, UNED-ICP (CSIC). [aarcoya@icp.csic.es](mailto:aarcoya@icp.csic.es)*

### Introducción

El papel del soporte en los catalizadores metálicos y su incidencia sobre la actividad y selectividad en reacciones de hidrogenación selectiva ha sido objeto de numerosos trabajos [1-3]. En el caso de la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados se ha destacado que la estructura tridimensional de algunas zeolitas, conjuntamente con el efecto derivado de la naturaleza y posición de los cationes de compensación, imponen limitaciones difusionales que favorecen la hidrogenación del enlace C=O en posición terminal, frente a la generalmente más favorecida hidrogenación del enlaces C=C [4]. Se exalta, de este modo, la selectividad a alcoholes insaturados, que son los productos de mayor interés comercial. En este trabajo se comparan los resultados de tres catalizadores basados en Ru, soportados sobre materiales no ácidos: grafito de alta superficie, óxido de zirconio y zeolita KL. El proceso en el que se evalúan es la hidrogenación selectiva de citral, reacción ésta de gran importancia en las industrias farmacéutica y de cosméticos.

### Experimental

Se prepararon catalizadores conteniendo 2% de rutenio con tres soportes de distinta naturaleza: grafito de alta superficie (HSAG, Lonza),  $ZrO_2$ , preparado por calcinación de hidróxido de circonio a 973 K y zeolita KL (Union Carbide). Se siguió el método de impregnación a humedad incipiente, utilizando acetilacetato de rutenio disuelto en acetona. Los catalizadores, con granulometría 53-65  $\mu\text{m}$ , se secaron a 393 K y posteriormente se redujeron a 673 K con  $H_2$ . La caracterización de los mismos se realizó por quimisorción de CO, RTP, microcalorimetría de adsorción de CO, FT-IR y TEM. La actividad catalítica en la hidrogenación de citral se evaluó en un reactor tipo tanque agitado, a 323 K y 5 MPa, utilizando 0,5 g de catalizador, 0,5 mL de citral y 100 mL de isopropanol como disolvente. Las muestras líquidas del reactor se analizaron mediante cromatografía de gases.

### Resultados y Discusión

Los resultados de la Tabla 1 muestran la moderada dispersión ( $D$ ) en los catalizadores, que presentan tamaños promedio de partícula ( $d$ ) muy similares (7-9 nm). Las medidas de RTP revelaron que las temperaturas de reducción de los precursores de los catalizadores está en el orden  $Ru/HSAG$  (421-406 K) <  $Ru/KL$  (411-471 K) <  $Ru/ZrO_2$  (477-541 K), lo cual evidencia una relación directa entre la naturaleza del soporte y su interacción con las especies metálicas superficiales, que en  $Ru/ZrO_2$  resulta ser la más fuerte. Los resultados de microcalorimetría de adsorción de CO pusieron de manifiesto, por otra parte, una elevada homogeneidad energética de los centros de adsorción en los

tres catalizadores, pero con una fortaleza distinta, que sigue el orden  $Ru/HSAG > Ru/KL > Ru/ZrO_2$ , inverso al de la fuerza de interacción del metal con el soporte, como se pone en evidencia por RTP.

Los resultados cinéticos dados en la Tabla 1 indican que la actividad de  $Ru/HSAG$  y de  $Ru/ZrO_2$  son muy similares, tanto por unidad de masa de catalizador ( $A_0$ ) como por átomo de rutenio expuesto ( $TOF$ ), mientras que los valores de estos parámetros calculados para el catalizador  $Ru/KL$  son notablemente inferiores ( $A_0 = 26 \mu\text{mol}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$  y  $TOF = 0,8 \text{ min}^{-1}$ ). En contrapartida, es éste último el más selectivo a alcoholes insaturados, geraniol y nerol ( $S_{Alc}$ ), siendo el catalizador  $Ru/ZrO_2$  el más selectivo a citronelal y citronelol. Los alcoholes insaturados se forman por hidrogenación del grupo C=O del citral, en tanto que el citronelal lo hace por hidrogenación del enlace C=C conjugado, siguiendo una vía paralela. El citronelol se obtiene por hidrogenación sucesiva de dichos productos de hidrogenación parcial. Por otra parte, destaca la elevada selectividad a isopulegol (ciclación del citronelal.) que se alcanza con  $Ru/HSAG$  ( $S_{isop} = 8\%$  al 50% de conversión) frente a la prácticamente nula selectividad ( $1\%$  y  $\ll 1\%$ ) que se consigue con  $Ru/ZrO_2$  y  $Ru/KL$  al mismo nivel de conversión. También destaca el alto porcentaje de productos de hidrogenación profunda e isomerización ( $\sim 10\%$ ) que se forman con  $Ru/HSAG$ .

Tabla 1. Dispersión metálica, actividad inicial y selectividad de los catalizadores en la hidrogenación de citral a 323 K y 5 MPa al 50% de conversión,

Catalizador	D (%)	d (nm)	$A_0$ ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	TOF ( $\text{s}^{-1}$ )	$S_{Cal}$ (%)	$S_{Alc}$ (%)	$S_{Col}$ (%)	$S_{Isop}$ (%)
$Ru/HSAG$	19	7	68	1,9	24	30	22	8
$Ru/ZrO_2$	15	9	56	2,0	37	30	28	1
$Ru/KL$	17	8	26	0,8	23	43	25	$\ll 1$

D, dispersión metálica; d, tamaño promedio de partícula metálica;  $A_0$ , actividad inicial; TOF, frecuencia de "turnover". Selectividad a: citronelal ( $S_{Cal}$ ), alcoholes insaturados ( $S_{Alc}$ ), citronelol ( $S_{Col}$ ), sopulegol ( $S_{Isop}$ ).

Los estudios por FTIR de CO adsorbido sobre los catalizadores han mostrado que la zeolita KL estabiliza especies de rutenio electroenriquecidas en el interior de sus canales. De acuerdo con la bibliografía, la hidrogenación del enlace C=C sobre tal tipo de especies está inhibida, lo cual exalta indirectamente la selectividad a alcoholes insaturados. Adicionalmente, se observa por TEM la presencia de partículas de rutenio de  $\sim 1 \text{ nm}$  en los canales de la zeolita, que reducen sensiblemente el diámetro efectivo de los mismos. Esto limita el acceso de citral al interior de la zeolita, reduciendo considerablemente la hidrogenación del enlace C=C frente a la del C=O que se localiza en el extremo de la molécula. Este efecto explica la menor actividad hidrogenante y la mayor selectividad hacia alcoholes del catalizador  $Ru/KL$ , en comparación con el  $Ru/ZrO_2$  y el  $Ru/HSAG$ . En estos últimos la interacción metal-soporte puede generar especies electroenriquecidas, pero la porosidad de los mismos no ofrece dificultad de tránsito al citral. Asimismo, la formación de isopulegol y de otros productos secundarios en  $Ru/HSAG$  puede relacionarse con la presencia de grupos carbonilo sobre la superficie del soporte, que le confieren a éste un cierto carácter ácido.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por MCINN (Proyectos CTQ2005-09105-C04-01 y -03/PPQ).

#### Referencias

- [1] A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, *Appl. Catal.* 188, 3 (1999).
- [2] C. Milone, R. Ingoglia, L. Schipilliti, C. Crisafulli, G. Neri, S. Galvagno, *J. Catal.* 236, 80 (2005).
- [3] B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *J. Catal.* 229, 439 (2005).
- [4] D.G. Blackmond, R. Oukaci, B. Blanc, P. Gallezort, *J. Cata.* 131 401 (1991).

## PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Au SOPORTADOS SOBRE MATERIALES CARBONOSOS.

S. Gil, A. Romero, J.L. Valverde.

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real.

*sonia.gil@uclm.es*

### Introducción

Los materiales carbonosos, tradicionalmente el carbón activo, se utilizan ampliamente como soportes en catálisis heterogénea debido a sus propiedades específicas; como la resistencia a los medios ácidos/básicos, la posibilidad de controlar su porosidad y química superficial, y la fácil recuperación de los metales mediante combustión del soporte [1]. El descubrimiento de las nanoestructuras de carbono ha dado lugar a un aumento en la actividad científica en relación a su preparación y aplicaciones potenciales. El uso de las nanofibras de carbono como soporte catalítico es en la actualidad objeto de numerosas investigaciones ya que su naturaleza mesoporosa favorece los procesos de transferencia de materia respecto al carbón activo [2]. En bibliografía se pueden encontrar estudios sobre la aplicación de las nanofibras de carbono en diversas reacciones catalíticas [3,4,5]. Sin embargo, por el momento hay pocos estudios sobre su uso en reacciones catalíticas de oxidación. En el presente trabajo, se estudia la preparación y caracterización de los catalizadores de Au soportados sobre materiales carbonosos con diferente orden estructural, grafito (G), carbón activo (AC) y nanofibras de carbono (CNFs). En este momento se está evaluando el efecto del soporte en la oxidación selectiva en fase líquida de glicerol, obteniéndose como producto principal el ácido glicérico, producto intermedio útil para la síntesis de productos de química fina debido a su función como metabolito de glicólisis en el cuerpo humano, así como su uso como materia prima para la síntesis de isómeros ópticos a partir de aminoácidos como la L-serina [6].

### Procedimiento experimental

Las CNFs se sintetizaron mediante la descomposición catalítica del etileno sobre Ni/SiO<sub>2</sub> [7] y fueron sometidos a un tratamiento con HF, con el objeto de eliminar las posibles impurezas derivadas de restos de catalizador [8]. Tanto el G como el AC, aunque no fueron preparados en el laboratorio, fueron tratados de igual forma, para que pudieran ser comparados sus propiedades con las de las CNFs. Estos materiales se caracterizan mediante las siguientes técnicas: análisis de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y oxidación a temperatura programada (TPO). La función metálica (Au) se introdujo mediante la técnica de impregnación (IMP, 1% w/w). Los catalizadores preparados fueron sometidos al mismo procedimiento de caracterización que los soportes, así como a reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

### Resultados y discusión

El área BET, el volumen total de poro y el parámetro cristalino  $d_{002}$  asociado a los soportes se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los soportes tras el tratamiento con HF.

Soporte	Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volumen Total Poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$d_{002}$ (nm)
G	10	0,04	0,33
AC	884	0,39	-
CNFs	215	0,39	0,34

En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los distintos soportes. El G presentó una isoterma de tipo IV, con pequeño ciclo de histéresis debido a la condensación capilar. Los bajos volúmenes de  $N_2$  adsorbidos están de acuerdo con la naturaleza poco porosa de estos materiales, siendo el que presentó la menor área y porosidad de los tres materiales. El AC presentó una isoterma de tipo I, siendo el gran volumen adsorbido a bajas presiones relativas indicativo de un material fundamentalmente microporoso, lo que está de acuerdo con la elevada área BET y volumen de poro. Las CNFs presentaron un perfil similar de adsorción/desorción que el G, aunque con un volumen de  $N_2$  adsorbido hasta 10 veces menor, lo que se ajusta a una isoterma de tipo IV de naturaleza mesoporosa, con área BET característica de estos materiales, así como el volumen de poro. Posterior a la incorporación de la fase metálica, fue evaluada la capacidad de reducción de los catalizadores mediante reducción a temperatura programada (TPR), pudiéndose establecer la temperatura de 573 K como temperatura adecuada para llevar a cabo la activación de los catalizadores previa a la etapa de reacción, lo que asegura una reducción de la fase metálica sin afectar a las propiedades estructurales del soporte. Los patrones de difracción de rayos X (Figura 2) mostraron un pico principal a un ángulo  $2\theta \approx 26^\circ$ , correspondiente al plano (002) del grafito, siendo el grafito el de mayor carácter cristalino seguido de las CNFs, y el AC, de naturaleza altamente desordenada que no presentó señal gráfica, así como cinco picos menos definidos a  $38^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $64^\circ$ ,  $77^\circ$  y  $81^\circ$  correspondiente a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, representativos del oro metálico con geometría exclusiva FCC [9].

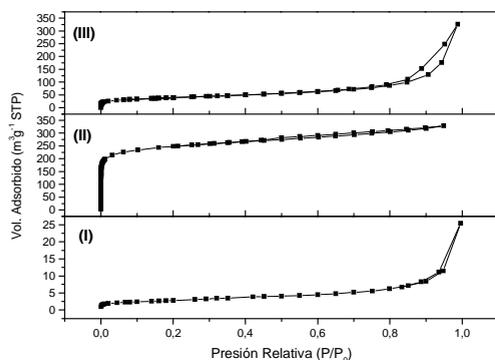


Figura 1.- Isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$  de los soportes (I) G, (II) AC y (III) CNFs.

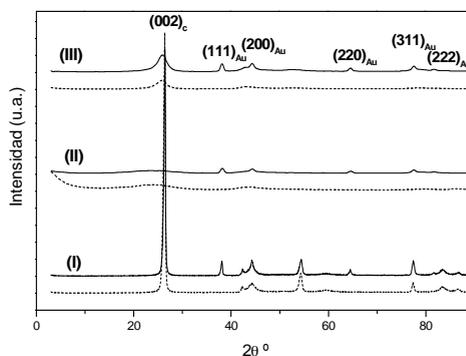


Figura 2.- Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores activados (I) Au/G, (II) Au/AC y (III) Au/CNFs (línea continua) y de los soportes (línea discontinua).

## Referencias

- [1] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 36, 159 (1997).
- [2] C. Amorim, G. Yuan, P.M. Patterson y M.A. Keane, *J. Catal.* 234, 268 (2005).
- [3] P. Serp, M. Corrias y P. Kalck; *Appl. Catal. A* 253, 337 (2003).
- [4] C. Park y M.A. Keane, *J. Colloid Interface Sci.* 266, 183 (2003).
- [5] C. Liang, Z. Li, J. Qiu, C. Li, *J. Catal.* 211, 278 (2002).
- [6] N. Teruyuki, K. Yoshinori, Japanese Patent 01,168, 292 (1989).
- [7] C. Park, M. A. Keane, *J. Catal.* 221, 386 (2004).
- [8] A. Romero, A. Garrido, A. Nieto-Márquez, A. de la Osa, A. de Lucas y J.L. Valverde, *Appl. Catal. A: General* 319, 246 (2007).
- [9] F.P. Ribeiro, M.T. Mendes, A.C. Perez, M.V.M. Souza, M. Schmal, *Appl. Catal. A: General* 347, 62 (2008).

## CUO-CEO2 SOPORTADO SOBRE MICROMONOLITOS DE LATÓN PARA LA REACCIÓN DE COPROX

*O. Sanz<sup>a,\*</sup>, L.M. Martínez T<sup>a</sup>, W.Y. Hernández<sup>a</sup>, F.J. Echave<sup>b</sup>, O. H. Laguna<sup>a</sup>, L. Costa<sup>b</sup>, M.A. Centeno<sup>a</sup>, M. Montes<sup>b</sup>, J.A. Odriozola<sup>a</sup>. <sup>a</sup>ICMSE, US-CSIC, Americo Vespucio 49. 41092 Sevilla, <sup>b</sup>Facultad de Química, UPV/EHU, Apdo. 1072, 20080 San Sebastián. oihane@icmse.csic.es*

### Introducción

En la última década ha sido grande el interés en la preparación de microreactores. Entre las razones de este interés están las ventajas que presenta la tecnología de microcanales como reducción del tamaño, aumento de la productividad, aumento de la transferencia de masa y calor, etc.[1]. Los sistemas de microcanales se caracterizan por estar formados por canales de dimensiones de 0,1 a 5,0mm. Los microreactores, entre otras aplicaciones, pueden utilizarse para las reacciones de catálisis heterogénea debido a su relación área/volumen. Los microreactores pueden ser cerámicos o metálicos, siendo el material más utilizado el acero inoxidable ferrítico con alto contenido en aluminio. La preparación de sistemas catalíticos basados en metales presenta un punto crítico: la adherencia de la capa catalítica sobre el soporte metálico [2]. Para mejorar la adherencia de la capa catalítica es necesaria la formación de una capa intermedia. Los aceros ferríticos con alto contenido en aluminio son capaces de generar una capa rugosa de alúmina que promueve la adherencia del catalizador. Entre otros metales, el latón es un interesante material para su uso como soporte estructurado por su elevada conductividad térmica y su facilidad de mecanizado. En condiciones de oxidación adecuadas forma ZnO en su superficie que podrían promover la adherencia del catalizador que se quiera depositar.

El objetivo de este trabajo es la preparación de micromonolitos de latón recubiertos de CuO-CeO<sub>2</sub> para su utilización como catalizador en la reacción de COPROX. Se ha estudiado tanto la oxidación del latón para la obtención de una capa de ZnO rugosa y adherente, como el proceso de recubrimiento por inmersión para el depósito del catalizador.

### Experimental

En la preparación de los micromonolitos, se utilizaron placas de latón comercial (66%Cu y 34% Zn) de un espesor de 50µm, tanto lisas como corrugadas. El microreactor final es un cilindro de 30mm de alto, 16mm de diámetro, densidad de celda de 1180cpsi y diámetro hidráulico de 400µm. El estudio de la oxidación de latón se realizó variando la temperatura (500-600°C) y el tiempo (60-120min). El catalizador en polvo se preparó mediante el método de co-precipitación siguiendo el procedimiento de Cheng y cols. [3]. Los microreactores pretratados fueron sumergidos en la suspensión con una velocidad de 3cm/min. Después, se secaron a 120°C durante 1h y calcinaron a 500°C durante 2h. La caracterización se realizó mediante adsorción de nitrógeno (textura), difracción láser (distribución de tamaño de partícula), light scattering (potencial zeta), adsorción atómica, DRX y SEM. La adherencia de la capa se midió mediante el tests de ultrasonidos.

### Resultados y discusión

Se ha estudiado la influencia de las condiciones de oxidación del latón en la composición y morfología en la superficie (Figura 1 y 2).

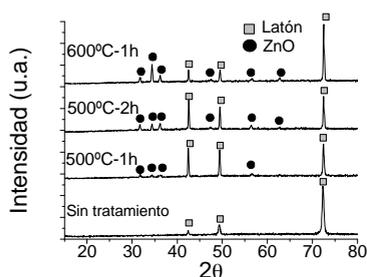


Figura 1.- DRX de los latones tratados

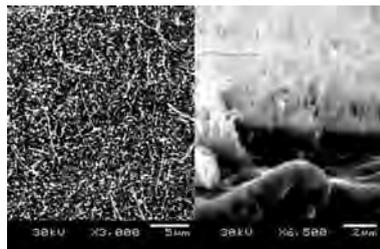


Figura 2.- Micrografías de SEM: superficie del latón oxidado a 500°C durante 2h

La Figura 1 muestra el diagrama de DRX del latón durante el proceso de oxidación. Se observa a 500°C y 1h la aparición de pequeños picos que corresponden al ZnO. Las especies de ZnO se observan más marcadamente al aumentar tanto el tiempo tratamiento a 2h, como la temperatura de oxidación a 600°C. Las micrografías de SEM mostraron la formación de nanofibras de ZnO sobre la superficie de la placa de latón (Figura 2). La rugosidad de la superficie del latón depende de las condiciones oxidación, siendo las condiciones óptimas 500°C y 2 h. En estas condiciones, el espesor de la capa de ZnO fue aproximadamente de 5μm.

El catalizador CuO-CeO<sub>2</sub> presenta el punto isoeléctrico a pH 7 y un diámetro de partícula  $d[4,3]=1,6\mu\text{m}$ . La viscosidad de la suspensión que depende del contenido de sólido del catalizador, del pH y de los aditivos, es un parámetro a controlar para obtener un buen recubrimiento. Bajas viscosidades producen recubrimientos homogéneos y adherentes, pero con pequeña carga. Viscosidades elevadas permiten cargas de catalizador mayores, pero recubrimientos heterogéneos con baja adherencia. También hay que tener en cuenta a la hora de preparar las suspensiones el grado de disolución de los componentes del catalizador, como en este caso el CuO. La formulación final de la suspensión fue 20% de catalizador a pH 4.

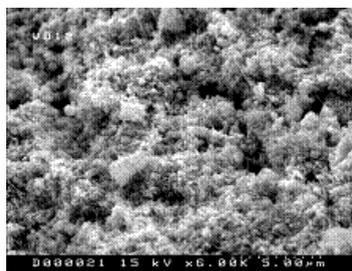


Figura 3.- Micrografías de SEM: superficie del latón sin latón oxidado recubierto de catalizador

En la micrografía de SEM de la Figura 3 se muestra cómo el catalizador recubre totalmente la superficie del latón, aunque se observan algunas nanofibras de ZnO. Los resultados del test de adherencia mostraron una excelente adherencia, superior al 80%. La adhesión entre el sustrato metálico y el recubrimiento catalítico es un punto crítico que depende no solo de la compatibilidad química entre las fases sino también del anclaje mecánico entre las partículas y la rugosidad superficial del metal. La mejor adhesión se obtiene cuando las partículas del recubrimiento son más pequeñas que los surcos o cavidades de la rugosidad superficial.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen las ayudas recibidas al Ministerio de Ciencia y Tecnología-MCYT (MAT2006-06540-C05) y beca FPU de F. J. Echave. W.Y. Hernández agradece al programa ALBan por su financiación (E06D101739CO).

#### Referencias

- [1] A. Gavriilidis, P. Angeli, E. Cao, *Chemical Engineering Research & Design* 80, 3 (2002).
- [2] P. Avila, M. Montes, E. Miró, *Chemical Engineering Journal* 109, 11 (2005).
- [3] L.C. Chung, C.T. Yeh, *Catalysis Communications* 9, 670 (2008).

## OXIDACION DE CO SOBRE OXIDOS DE MANGANESO

*M. A. Peluso<sup>1</sup>, L. Falco<sup>2</sup>, W. Y. Hernández<sup>3</sup>, M. A. Centeno<sup>3</sup>, J. E. Sambeth<sup>1</sup>, H. Thomas<sup>1</sup>*  
1. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" FCE;  
UNLP CONICET – La Plata, Argentina  
2. Planta Piloto Multipropósito-CICPBA, La Plata, Argentina  
3. Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, US-CSIC, Sevilla, España  
(@): [apelu@quimica.unlp.edu.ar](mailto:apelu@quimica.unlp.edu.ar)

### Introducción

Uno de los métodos empleados para la eliminación de CO de corrientes gaseosas es la oxidación catalítica. Entre los catalizadores empleados destacan los de Au soportados sobre diferentes soportes, tales como CeO<sub>2</sub> y MnO<sub>x</sub> [1]. Sin embargo, los óxidos de manganeso puros son más económicos que los metales preciosos y se han mostrado eficientes para distintas reacciones de oxidación.

El objetivo de este trabajo es el de utilizar diferentes óxidos de manganeso y correlacionar su actividad con las propiedades fisicoquímicas de los mismos.

### Experimental

Preparación: Se prepararon cuatro catalizadores, sintetizados de la siguiente manera: N400, calcinación de MnCO<sub>3</sub> y en flujo de O<sub>2</sub> saturado con vapor de H<sub>2</sub>O y calcinación a 400°C. N500, ídem anterior calcinado a 500°C. L400, electrólisis de una solución de ácido de MnSO<sub>4</sub> a temperatura ambiente y posterior calcinación a 400°C. L500, ídem L400 pero calcinado a 500°C.

Caracterización: Los óxidos fueron caracterizados por medio de la adsorción de N<sub>2</sub> y DRX.

Actividad Catalítica: Se midió empleando un reactor convencional con un flujo de CO de 42 ml min<sup>-1</sup>, utilizando una corriente de 3,4% de CO, 21% de O<sub>2</sub> y balance de He, en el intervalo de temperatura TA hasta 400°C. Los catalizadores fueron pretratados a 400 o 500°C en flujo de aire.

### Resultados

En la Tabla 1 se resumen las propiedades texturales de los óxidos de manganeso, observándose una disminución del área al aumentar la temperatura de calcinación.

Tabla 1. Propiedades texturales de los óxidos de manganeso utilizados

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>p</sub> (Å)
N400	50	0,16	98
N500	19	0,19	327
L400	442	0,52	38
L500	44	0,19	166

Los estudios de caracterización por DRX mostrados en la Figura 1 señalan la presencia de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en ambas muestras calcinadas a 500°C además de MnO<sub>2</sub> (Ref. 072-1982) en la muestra N500. Las muestras calcinadas a 400°C presentan un pobre espectro de DRX indicando la presencia de una fase amorfa. Sin embargo, en la muestra N400 se distinguen picos correspondientes a una

fase de  $\text{MnO}_2$  (Ref. 004-0779), diferente a la de la muestra N500. En la muestra L400 los picos de DRX se corresponderían con un oxo hidróxido de manganeso (Ref. 002-1070).

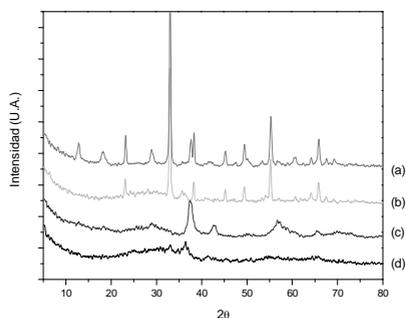


Figura 1. Diagramas de DRX: (a) N500; (b) L500; (c) N400 y (d) L400.

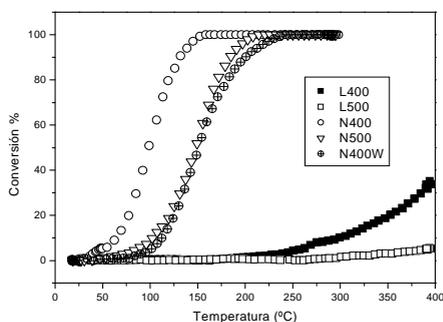


Figura 2. Curvas de ignición de CO sobre los

Las curvas de ignición de CO sobre los óxidos de manganeso se ilustran en la Figura 2. Los óxidos preparados a partir de  $\text{MnCO}_3$  presentan una mayor actividad que aquellos preparados vía electrolisis, siendo el N400 el catalizador más activo.

La presencia de cristales de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en la muestra N500 explicaría la disminución de actividad con respecto a la muestra N400 [2]. El catalizador L400 a pesar de poseer una alta superficie específica posee una pobre actividad catalítica, lo cual puede estar relacionado con la presencia de sulfatos en el catalizador, ya que el mismo fue sintetizado en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Con el catalizador más activo se ensayó la reacción de oxidación de CO en una corriente saturada con vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  (N400W). La  $T_{50}$  aumenta unos  $55^\circ\text{C}$  al adicionar  $\text{H}_2\text{O}$ , posiblemente debido al bloque de sitios activos del Mn por moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  [3,4].

## Conclusiones

Los óxidos de manganeso preparados a partir de la descomposición de  $\text{MnCO}_3$  presentaron una actividad catalítica en oxidación de CO superior a la de los óxidos preparados por electrolisis, a pesar de la mayor superficie específica de los últimos. La aparición de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  al calentar a  $500^\circ\text{C}$  provoca una disminución de la actividad.

## Agradecimientos

M. A. Peluso agradece a la Fundación Carolina y al ME por la beca recibida.

## Referencias

- [1] F. Romero-Sarria, A. Penkova, L. Martínez, M. Centeno, K. Hadjivanov, J. Odriozola, *Appl. Catal. B* 84, 119 (2008)
- [2] M. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, *React. Kinet. Catal. Lett.* 80, 241 (2003).
- [3] K. Parida, A. Samal, *Appl. Catal. A* 182, 249 (1999).
- [4] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ionnides, X. Verykios, *J. Catal.* 178, 214 (1998).

## **EXTRUSIÓN DE MATERIALES CATALÍTICOS BASADOS EN SILÍCE MESOPOROSA – ESCALAMIENTO DE PREPARACIÓN**

*O. González*

*Dpto. Bioenergía, Unidad de Energía, INASMET–TECNALIA, Mikeletegi Pasealekua, 2 Parque Tecnológico, 20009 San Sebastián – España.*

*@: orlando.gonzalez@inasmnet.es*

### **Introducción**

La técnica de extrusión es un método industrial ampliamente utilizado en la preparación por conformado de diversos materiales cerámicos y catalíticos [1]. Consiste en un procedimiento en el cual a partir de la humectación e incorporación de aditivos sobre un material en polvo con una apropiada distribución granulométrica, se obtiene una pasta de extrusión muy viscosa con ciertas propiedades plásticas. Esta pasta flexible al movimiento y muy maleable puede adoptar formas específicas cuando se ejerce una fuerza sobre ella que la obliga a atravesar un dado o boquilla con aberturas especialmente dispuestas, la cual es responsable de moldearla para dar lugar a los diferentes tipos de formas comúnmente encontrado para cuerpos extruidos (pastillas, cilindros densos o huecos, esferas, monolitos, etc). La fuerza aplicada sobre la pasta para producir el material extruido es el resultado de la presión ejercida por un equipo de extrusión, el cual define el tipo de extrusión utilizado en la preparación del material cerámico 0. El proceso de extrusión con tornillo sin fin es un método de bajo coste, reproducible y adecuado para la fabricación de grandes cantidades de piezas conformadas. Garantiza una alta productividad con poca mano de obra y una alta automatización asegura una buena calidad del acabado de las piezas.

En el campo de la Catálisis y la Ingeniería Química, este proceso ha alcanzado gran importancia mediante su empleo como una ruta para el cambio de escala de procesos catalíticos que requieren el conformado de materiales catalíticos (soportes y catalizadores) utilizados en diversos procesos industriales que emplean lechos catalíticos como medio productivo a gran escala. En este trabajo existe un particular interés en conformar un material silíceo mesoporoso (INT-MM1, desarrollado por PDVSA, S.A. [3]) que ha sido empleado satisfactoriamente como soporte catalítico de catalizadores metálicos de Co-Ni y probados en procesos de oxidación catalítica de COVs y autoreformado de hidrocarburos a escala de laboratorio [4, 5]. Como meta general, en este trabajo se pretende escalar estos materiales para probarlos en sistemas de reacción a escala piloto. Por lo general, las sílices mesoporosas son sensibles a la humedad y presentan limitadas propiedades mecánicas que dificultan su conformado por extrusión y por ende, limitan su escalado en el proceso catalítico. Una posible solución a este problema, ha sido optimar una metodología mediante la preparación de varias formulaciones de pastas de extrusión de INT-MM1, y sus materiales derivados (Co-Ni/INT-MM1 y Co-Ni/INT-MM1K) con el objeto de estudiar la influencia del % humedad, % aditivos, velocidad de extrusión, temperaturas de secado y calcinado, etc., a fin de mejorar sus propiedades plásticas que faciliten su extrusión.

A nivel experimental, 23 formulaciones de pastas de extrusión fueron preparadas siguiendo siempre 6 pasos fundamentales para la extrusión de este tipo de materiales mesoporosos: a) Preparación de la pasta de extrusión (mezclado), b) Preparación de la solución de aditivos de

Tabla1. Formulación de Pastas de Extrusión y Propiedades Mecánicas y texturales del soporte mesoporoso INT-MM1, y los catalizadores soportados Co-Ni/INT-MM1 y Co-Ni /INT-MM1-K.

	Mezcla de Aditivos	(% en peso de los componentes en una pasta de extrusión)		
		Pasta 13	Pasta 17	Pasta 19
Formulación de Pastas de Extrusión	INT-MM1	44,0	–	–
	H <sub>2</sub> O destilada	44,0	43.9	43.9
	LUDOX® AS-40	11,0	11.0	11.0
	Celulosa	1,0	1.2	1.2
	Co-Ni/INT-MM1	–	43.9	0.00
	Co-Ni/INT-MM1K	–	–	43.9
	<b>% TOTAL</b>	100	100	100
Propiedades Mecánicas	RP (Kg/cm <sup>2</sup> )	3,10	2.95	2.80
	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	890	398	358
	Dp (BJH) <sub>des</sub> (Å)	26	38	39
	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	0,68	0.48	0.37

Propiedades Texturales del Catalizador **Co-Ni/INT-MM1 en polvo**: Área BET = 456 m<sup>2</sup>/g, Dp (BJH) des = 35 Å, Vp = 0.53 cm<sup>3</sup>/g. Propiedades Texturales del Catalizador **Co-Ni/INT-MM1K en polvo**: Área BET = 412 m<sup>2</sup>/g, Dp (BJH) des = 33 Å, Vp = 0.39 cm<sup>3</sup>/g. (Todas las pastas de extrusión fueron calcinadas a 700 °C/4h y fueron extruidas a través de un dado de 1/16" de Ø ext.). RP = Resistencia de Pastilla. Área BET = Área superficial específica. Dp = Diámetro de poro promedio (método BJH de desorción). Vp = Volumen total de poros.

extrusión, c) Desaireado, d) Extrusión, e) Secado y f) Calcinación. Primero, se efectuó un estudio pormenorizado de los principales parámetros que influyen en la preparación de pastas del material INT-MM1 para la obtención de piezas extruidas con una resistencia mecánica aceptable y con propiedades texturales similares al material de partida. En este estudio se logró obtener una metodología optimizada y reproducible, especialmente diseñada para la obtención de extruidos del soporte mesoporoso INT-MM1 y versátil para la preparación de catalizadores metálicos soportados sobre dicha base. La metodología de extrusión utilizada permitió obtener piezas cilíndricas extruidas de INT-MM1 sin defectos, con dimensiones de 1/16" de Ø externo y con una resistencia de pastilla de 3.10 Kg/cm<sup>2</sup>, empleado para ello un bajo contenido de aditivos de extrusión que permitieron que las propiedades texturales del producto preformado fueran muy similares al producto de partida (ver Tabla 1). En el caso de la extrusión de los catalizadores aplicando la misma metodología del INT-MM1 se obtuvieron menores valores de RP. En este sentido, se evidencia que la incorporación de un 24% en peso de metales ofrece inconvenientes para lograr una mejor cohesión entre las partículas del catalizador. Los materiales extruidos fueron probados en una planta piloto automatizada para el reformado autotérmico de iso-octano presentando un buen desempeño catalítico, bajas pérdidas de carga y buena estabilidad.

#### Referencias

- [1] D. W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design", Second Edition, Marcel Dekker, Inc. USA, 1992, pp. 421 – 488.
- [2] D. Gutierrez, M. Campos y M.J. Pereira, Guía de Prácticas: "Laboratorio de Procesos Cerámicos II (MT-2286)", USB, Dpto. Ciencia de Los Materiales, Unidad de Laboratorios, Sección Cerámica, Caracas-Venezuela, Septiembre 2002. <http://www.dsm.usb.ve/materiales/personal/docentes/mariajaneth.htm>
- [3] J. Carraza, J. R. Córdova, J. Lujano, y J. M. Cruz, US 5840271 (1998).
- [4] O. González, Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, 2005.
- [5] O. González, J. Lujano, E. Pietri, M.R. Goldwasser, en: *Actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis (SECAT'04)*, Mérida, Yucatán, México, 2004.

## INFLUENCIA DE LA TOPOLOGÍA DE LA ZEOLITA ITQ-33 EN LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE M-XILENO

M.T. Portilla<sup>a</sup>, M. Moliner<sup>a</sup>, F.J. Llopis: <sup>a</sup>Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, 46022 Valencia, Spain. <sup>b</sup>Dpto. Ingeniería Química Universitat de València, 46100 Burjassot (Valencia). @: tportilla@itq.upv.es

### Introducción

Las zeolitas son sólidos microporosos que encuentran un amplio rango de aplicaciones industriales en catálisis, sus estructuras cristalinas contienen grandes huecos, canales y cavidades, el conocimiento exacto de su tamaño y forma es muy importante para determinar sus aplicaciones. La síntesis de zeolitas de tamaño de poro medio y grande es científica y tecnológicamente un área de investigación en continuo desarrollo. Entre las propiedades catalíticas de las zeolitas más destacables podemos señalar su capacidad para seleccionar la evolución de reactivos, productos o estados de transición, y su influencia sobre la selectividad de los productos de reacción

Recientemente ha sido sintetizado un nuevo material zeolítico ITQ-33, con una topología única formada por poros con un canal muy grande de 18 miembros que interseccionan con otros de tamaño medio de 10 miembros (18x10MR). Esta zeolita con el poro más grande evidenciado hasta la fecha ha sido sintetizada bajo muy inusuales condiciones, junto con otras estructuras conocidas [1]. Nosotros hemos comparado los resultados experimentales obtenidos con este material, con el recopilado en la bibliografía para otras zeolitas de topología conocida: ZSM-5 (10MR); HYUS (12MR), MCM-22, formada por un sistema doble de canales de 10MR, uno de los cuales presenta cavidades de espesor 12MR y gran longitud, y NU-87, formada por canales de 10MR con cavidades de 12MR [2]. Los datos más significativos de los materiales utilizados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.- Características de los materiales utilizados

	ZSM-5	MCM-22	NU-87	ITQ-33	HYUS
Tipo de estructura	MFI	MWW			FAU
T <sup>IV</sup> /T <sup>III</sup> (molar)	20	38.4	17	20	35.3
Si/Ge (molar)	-	-	-	2	-
Tamaño de cristal (µm)	0.1	0.2	0.35	0.2	0.5
Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	379	384	390	690	750

El proceso de isomerización y desproporcionación de m-xileno ha sido propuesto como una reacción test que permite diferenciar entre zeolitas con

poro de 10MR y 12MR, además es sensible a la presencia de cruces, huecos y lóbulos [3]. Esto es así porque durante la isomerización de m-xileno, tanto para-xileno como orto-xileno son formados, y a bajos niveles de conversión, las zeolitas con canales de 10MR dan relaciones para/orto (P/O) mayores que las de 12MR. Esto se ha racionalizado en términos de diferencias en la difusión de ambos isómeros a través de los estrechos canales de las zeolitas 10MR. Además, la desproporcionación de xilenos para dar trimetilbencenos y tolueno es un proceso bimolecular que implica un estado de transición mucho más voluminoso que el del proceso de isomerización unimolecular. Es claro que bajos valores en la relación isomerización a desproporcionación (I/D), y una distribución de trimetilbencenos similar al equilibrio termodinámico indican la presencia de mayor espacio libre capaz de albergar intermedios de reacción más voluminosos.

Los resultados experimentales para la isomerización y desproporción de m-xileno para las zeolitas usadas en este estudio se muestran en la Tabla 2. La ITQ-33 muestra valores mayores en la relación P/O que lo obtenido en una zeolita típica de 12MR (HYUS), pero menores que los obtenidos en la zeolita de 10MR (ZSM-5). A nuestro entender los valores obtenidos para este nuevo material son superiores a lo esperado por el equilibrio termodinámico (1.05). Relacionando estos resultados con los obtenidos por las otras zeolitas, MCM-22 y NU-87, en ambos casos con presencia de canales de 10MR también muestran valores superiores a los de la HYUS, especialmente en la MCM-22. Luego la presencia de canales de 10MR tiene significativa influencia en los productos obtenidos.

Tabla 2.- Conversión y Relaciones en la Selectividad de productos para la isomerización y desproporción de m-xileno (623K de temperatura y relación de alimento m-xileno a N<sub>2</sub> de 4 molar)

	Conversion (%mol)	P/O	I/D	TrimetilBencenos (%normalizado)			1,2,3/1,3,5- TMB
				1,3,5	1,2,4	1,2,3	
ZSM-5	11.0	2.3	34.3	---	100	---	---
	26.7	2.0	34.1	---	100	---	---
MCM-22	7.1	5.5	17.5	---	100	---	---
	9.9	5.1	10.3	---	100	---	---
NU-87	26.9	1.3	3.4	2.4	92.5	5.1	2.13
	30.7	1.3	2.4	1.6	93.3	5.1	3.19
ITQ-33	5.1	1.6	4.3	28.7	65.4	5.9	0.21
	6.1	1.6	4.4	28.6	64.9	6.6	0.23
	7.1	1.5	4.3	27.6	65.5	7.0	0.25
HYUS	7.8	1.0	0.8	29.2	64.7	6.1	0.21
	8.4	1.0	0.9	29.2	64.5	6.3	0.22

Una situación similar ocurre en el caso de la relación I/D, los valores registrados para la ITQ-33, son significativamente mayores que los obtenidos con la HYUS (12MR), pero muy inferiores a los obtenidos por una zeolita que presenta únicamente canales de 10MR, como es la ZSM-5. Esta situación parece reflejar que en esta zeolita hay mayor espacio libre disponible para el proceso de desproporción en el canal extremadamente grande (18MR), pues queda muy restringido dicho proceso en los canales más estrechos de 10MR, como también ocurre en la zeolita ZSM-5. Valores comparables también se obtienen en las zeolitas MCM-22 y NU-87 en las que la presencia de canales de 10MR tienen una marcada influencia en la selectividad de productos.

Un parámetro de selectividad adicional corresponde a la distribución de los trimetilbencenos obtenidos en el proceso de desproporción de m-xileno. El complejo de estado de transición menos impedido conduce a la formación de 1,2,4-trimetilbenceno (TMB), el cual es mayoritariamente obtenido en las zeolitas de 10MR, mientras que en las zeolitas de 12MR, la distribución porcentual de los tres isómeros es similar a la del equilibrio termodinámico (24/68/8). En el caso de la ITQ-33 se produce esta última situación, con lo que la mayor parte del proceso de desproporción debe ocurrir en el canal con mayor espacio libre disponible, es decir el de 18MR, de este material.

En conclusión podemos señalar que en la zeolita ITQ-33, una parte significativa del proceso de isomerización de m-xileno ocurre en los canales de 10MR, mientras que la desproporción se produce mayoritariamente en el canal de 18MR, lo que afecta a la selectividad del proceso.

#### Referencias

- [1] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, C. Martínez y M. Moliner, *Nature* 443, 842 (2006).
- [2] F. Llopis, G. Sastre y A. Corma, *J. Catal.* 227, 227 (2004).
- [3] J.A. Martens, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, A. Corma, P.A. Jacobs, *Appl. Catal.* 45, 85 (1988).

## **PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS DE LOS ELECTRODOS DE DIAMANTE DOPADO CON BORO**

*C. Sáez\*, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J. Lobato*

*Chemical Engineering Department. University of Castilla-La Mancha. Av. Camilo José Cela, s/n, 13071 Ciudad Real (Spain). E-mail: cristina.saez@uclm.es, Phone number: 902 204 100*

### **Introducción**

Durante los últimos años, se han publicado un gran número de trabajos sobre el uso de electrodos de diamante conductor de la electricidad en una gran variedad de procesos electroquímicos, tales como la síntesis electroquímica de oxidantes de interés industrial y medioambiental [1-3]. Muchos de estos trabajos se han centrado en la búsqueda de las condiciones óptimas de operación y en la selección de las materias primas idóneas que permitan la optimización de la eficacia del proceso de síntesis, sin prestar especial atención a la influencia de las características electrocatalíticas de los electrodos de diamante empleados como material anódico. De hecho, es importante destacar la falta de interés por parte de los investigadores en este punto.

Ante estas perspectivas, la finalidad de este trabajo es el estudio de la influencia e las principales características de los electrodos de diamante en la síntesis electroquímica de peroxodifosfato. Para tal fin, se han empleado once tipos de electrodos de diamante dopado con boro, todos ellos suministrados por Adamant Technologies y correspondientes a distintos lotes. La electrosíntesis de peroxodifosfato ha sido previamente estudiada por nuestro grupo de investigación [4], por lo que para este estudio se han empleado las condiciones óptimas de operación (densidad de corriente, temperatura, pH, naturaleza y concentración de electrolito).

### **Experimental**

En este trabajo se ha empleado los electrodos suministrados por la empresa Adamant Technologies (Neuchatel Suiza). Se sintetizan mediante la técnica de deposición química de vapor de filamento caliente (HF CVD) en un cristal de silicio de tipo p (0,1  $\Omega$  cm, Siltronix). El intervalo de temperatura del filamento es 2440 - 2560 °C y la temperatura del material base es de 830 °C. El gas de reacción utilizado es metano en exceso de hidrógeno (1% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>). El gas de dopaje es trimetilboro en una concentración de 3 mg dm<sup>-3</sup>. La mezcla gaseosa se alimenta a la cámara de reacción con un caudal de 5 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, proporcionando una velocidad de crecimiento de 0,24  $\mu$ m h<sup>-1</sup> para la capa de diamante. En la Tabla 1 se muestran las principales características de los lotes de electrodos empleados en este trabajo. Cada lote consiste en tres muestras de electrodos de 2,5 cm<sup>2</sup>.

Como etapa previa a la realización de experiencias de oxidación, el ánodo DDB es sometido a una electrolisis durante 30 minutos en una disolución ácida (pH = 2) a 30 mA cm<sup>-2</sup> para eliminar cualquier tipo de impurezas de su superficie.

Los experimentos de electrolisis se llevan a cabo en celdas electroquímicas de doble compartimento, separados por una membrana de intercambio catiónico (Stereom L-180). Como ánodo se emplea diamante dopado con boro y como cátodo acero inoxidable. Como catolito y

anolito se emplean 150 ml de una disolución 1 M de fosfato potásico a pH 12,5. El pH se mantiene constante durante la electrolisis. La densidad de corriente aplicada es  $1250 \text{ A m}^{-2}$ .

**Tabla 1.** Características de los electrodos de diamante conductor de la electricidad empleados. Eficacias obtenidas en la electrosíntesis de peroxidifosfato (carga eléctrica aplicada:  $2 \text{ Ah dm}^{-3}$ )

Referencia comercial	Capa de diamante			Sustrato de p-Si		Eficacia (mmol $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ (Ah) $^{-1}$ )
	Contenido en boro (ppm)	$sp^3/sp^2$	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Resistividad ( $\text{m}\Omega^*\text{cm}$ )	Rugosidad ( $\mu\text{m}$ )	
WD 1049-4	100	65	1,09	100	0,3-0,5	0,86
WD 1050-4	200	75	1,14	100	0,3-0,5	0,73
LD 60-61-G1	500	93	2,4	100	0,3-0,5	0,51
WD 1038-4	1300	66	1,33	100	0,3-0,5	1,03
WD 825-6	1300	45	2,33	100	<0,1	0,71
WD 908-5	2500	68	1,15	100	<0,1	0,99
WD 983-5	1300	77	2,27	10	0,3-0,5	0,44
WD 792-1	100	89	1,03	10	<0,1	0,58
WD 805-1/3	1300	105	2,25	10	<0,1	0,73
WD 858-5	2500	43	1,13	10	<0,1	0,77
WD 802-3	8000	80	1,05	10	<0,1	1,10

## Resultados y Discusión

Las propiedades electrocatalíticas de los electrodos de diamante dopado con boro tiene una gran influencia en los rendimientos y eficacias del proceso de electrosíntesis de peroxidifosfato. En la Tabla 1 se muestran las eficacias obtenidas para una carga eléctrica aplicada de  $2 \text{ Ah dm}^{-3}$  en el proceso. Un análisis estadístico se ha empleado para clarificar la influencia de cada variable en el proceso. De este análisis se puede concluir que el espesor de la capa de diamante parece ser el parámetro más significativo: menores espesores mejoran la eficacia del proceso. El contenido en boro también parece aumentar la eficacia pero su efecto es menos significativo, observándose, principalmente, para electrodos con un contenido un boro muy elevado. La interacción entre las especies electroactivas y la superficie del diamante permiten explicar los resultados obtenidos. Estos resultados sugieren que la formación de radicales hidroxilo (en el proceso oxidativo del agua) es más fácil cuanto menor es el espesor de la capa de diamante depositado sobre el sustrato. Estos radicales están pueden reaccionar con los iones fosfatos presentes en las proximidades de la superficie electródica, y dar lugar a la generación de peroxidifosfato. La contribución de este mecanismo de oxidación indirecto explica los mejores resultados obtenidos.

## Agradecimientos

A la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (PCI08-0068-9073) por la financiación de esta investigación.

## Referencias

- [1] Cañizares P., Arcís M., Sáez C., Rodrigo M.A. *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2286.
- [2] Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M.A. *AIChE Journal* 54 (2008) 1600.
- [3] Weiss E., Sáez C., Groenen-Serrano K., Cañizares P., Savall A., Rodrigo M.A. *J. Appl. Electrochem.*, 38(2008), 93.
- [4] Cañizares P., Larrondo F., Lobato J., Rodrigo M.A., Sáez C. *J. Electrochem. Soc.* 152(11) (2005) D191.

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS

*M. D. Esquivel, M. I. López, M.A. Carmona, M. Mora, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Carretera Nacional IV-A, km. 396, 14014-Córdoba (España); @: q12esmem@uco.es*

### Introducción

Recientemente, en 1999, una nueva familia de materiales mesoporosos fue sintetizado por tres grupos diferentes de investigación [1,3]. Dichos materiales, llamados PMOs (*organosilices periódicas mesoporosas*), se diferencian de los obtenidos por “grafting” y “co-condensación” por tener incorporadas las unidades orgánicas en la estructura tridimensional de la matriz de sílice mediante dos enlaces covalentes, quedando éstas, homogéneamente distribuidas en las paredes de los poros.

### Experimental

Todos los materiales han sido sintetizados siguiendo el mismo procedimiento pero bajo diferentes condiciones de reacción. En la Tabla 1 se recogen las condiciones utilizadas para cada sólido. Una vez sintetizados, todos los PMOs se sometieron a tratamientos hidrotermales y calcinaciones a diferentes temperaturas.

Tabla 1. Condiciones de reacción usadas en la preparación de los distintos PMOs.

Precursor disilánico (referencia bibliográfica)	Surfactante	Medio de reacción	Relación molar (x:y:z:H <sub>2</sub> O) <sup>a</sup>
Bis(trietoxisilil)etano [4]	Brij 76	HCl	(0,56:0,11:3,20:222)
Bis(triethoxisilil)etano [4]	Brij 76	HCl	(0,56:0,11:3,20:222)
1,4-bis(trietoxisilil)fenilo [4]	Brij 76	HCl	(0,56:0,11:3,20:222)
4,4'-bis(trietoxisilil)bifenilo [5]	OTAC	NaOH	(1:1,28:12,16:1320)

<sup>a</sup> x, organosilano; y, surfactante; z, catalizador.

Los distintos materiales sintetizados se han caracterizado mediante diferentes técnicas instrumentales, tales como: *DRX, ATG/ATD, IR-TF, porosimetría de nitrógeno, SEM, RMN*.

## Resultados

Los difractogramas de RX de los materiales sintetizados, tanto antes como después de la extracción del surfactante, muestran tres picos a valores de  $1.5 < 2\theta < 2.3$ . La existencia de estos tres picos se atribuye a los planos de reflexión (100), (110) y (200), respectivamente, lo cual es característico de materiales con estructuras hexagonales ordenadas ( $P6mm$ ). Después de los tratamientos térmicos e hidrotermales, la estructura hexagonal permanece intacta en todos los materiales, excepto en el PMOs con el puente etilideno que pierde su estructura ordenada al ponerse en contacto con medios acuosos.

Todos los materiales PMOs sintetizados presentan isoterma tipo-IV (Figura 1), elevadas superficies específicas ( $\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y tamaño de poro comprendido (30-40 Å).

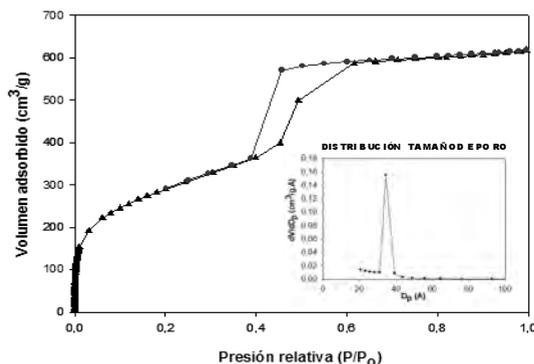


Figura 1.- Isoterma adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  junto con la distribución de tamaño de poro (interior) del PMOs con el puente etano.

## Conclusiones

- 1) Se han establecido métodos de síntesis de varios materiales híbridos orgánico-inorgánicos, siguiendo procedimientos basados en la bibliografía.
- 2) Se han obtenido materiales con mesoestructura hexagonal ordenada y una alta superficie específica, superior en algunos casos a  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y con un diámetro de poro comprendido entre 32 y 40 Å.
- 3) Los materiales preparados poseen una elevada estabilidad térmica e hidrotermal, excepto el material con el puente etilideno, que deberá utilizarse en un medio completamente seco con el fin de evitar un deterioro de su estructura.

## Agradecimientos

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el MEC (Proyecto MAT2006-04847), la Junta de Andalucía (Proyecto de Excelencia P06-FQM-01741) y los Fondos Feder.

## Referencias

- [1] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukusmina, T. Ohsuna, O. Terasaki. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611-9614.
- [2] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blandford, A. Stein. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3302-3308.
- [3] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin. *Nature* **1999**, 402, 867-871.
- [4] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, 45, 3216-3251.
- [5] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611-9614.

## INFLUENCIA DE LA FASE METÁLICA DISPERSA SOBRE LA INTERACCIÓN CO-SOPORTE EN CATALIZADORES DE Au/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub>

*José M. Cies, Eloy del Río, Miguel López-Haro, Juan J. Delgado, José J. Calvino, Serafin Bernal. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, C.P. 11500, Puerto Real (Cádiz) @: serafin.bernal@uca.es*

### Introducción

Los catalizadores de oro altamente disperso despiertan en la actualidad un extraordinario interés [1]. Entre ellos, destacan los sistemas a base de óxido de cerio [2] y óxidos mixtos relacionados [3,4], cuyo comportamiento frente a reacciones tales como la oxidación de CO [2], WGS [3] y PROX [3] puede considerarse excepcional. Aunque se han realizado progresos significativos, la información actualmente disponible sobre estos catalizadores no permite interpretar en detalle el origen de su comportamiento. Profundizar en el estudio de las interacciones que se producen entre el CO, molécula participante en todas las reacciones citadas, y esta familia de catalizadores de oro debe ser, por tanto, un objetivo fundamental.

Desde hace algún tiempo, nuestro laboratorio viene estudiando la adsorción de CO sobre sistemas de tipo Au/(Ce-Zr)O<sub>2</sub>. Como resultado, se ha establecido un protocolo experimental que permite determinar las contribuciones de fase metálica y soporte a la cantidad total de CO adsorbido [4]. Con ayuda de esta aproximación, en el presente trabajo se estudia la influencia de la fase metálica dispersa sobre la interacción CO-Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub>. Se han investigado dos muestras de Au/Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub> que solo difieren en la dispersión de fase metálica. Como se demuestra, la fase dispersa de oro juega un papel clave en el mecanismo de la adsorción de CO-Oxido Mixto. El análisis de los datos obtenidos ha permitido proponer un modelo que correlaciona la cantidad de CO adsorbida sobre el soporte con la distribución de tamaño de las nano-partículas de oro.

### Experimental

Se han preparado dos catalizadores Au(2.5%)/Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub> que denominaremos Au/CZ-A y Au/CZ-B. En ambos casos se utilizó como soporte, un óxido de Ce-Zr suministrado por Grace-Davison, de 63 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La fase metálica dispersa se preparó mediante dos variantes distintas de la técnica de precipitación-deposición a partir de una disolución acuosa de HAuCl<sub>4</sub>. En el caso de la muestra A se utilizó urea como agente precipitante, y en el de la B carbonato de sodio. Una vez lavadas, las muestras se secaron en estufa a 383 K durante 10 h, y se almacenaron hasta su uso en atmósfera de Ar, a resguardo de la luz. Los catalizadores resultantes se caracterizaron mediante adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, DRX, microscopía electrónica siguiendo la técnica de HAADF-STEM, XPS, espectroscopía FTIR de CO pre-adsorbido, y adsorción volumétrica de CO. Como etapa previa a los estudios de caracterización, tanto la muestra Au/CZ-A como la Au/CZ-B se sometieron un pre-tratamiento estándar consistente en un calentamiento en flujo de 5%O<sub>2</sub>He a 523 K (1h), seguido de un segundo tratamiento en flujo de He (o evacuación en alto vacío) a 523 K (1h).

### Resultados y conclusiones

La Figura 1 resume los datos de distribución de tamaño de nano-partículas de Au y dispersión

metálica obtenidos mediante microscopía HAADF-STEM. Como puede comprobarse, la dispersión de la muestra B (68%) es significativamente mayor que la de la A (50%). Se han registrado también dos isoterms sucesivas de adsorción de CO, a 308 K, separadas por una evacuación a 308 K (0,5h). A partir de estas isoterms, siguiendo la aproximación descrita en [4], se han determinado las cantidades de CO adsorbido sobre Au (CO/Au), y sobre el soporte (CO-CZ), Tabla 1. Del análisis de estos datos se deduce: a) Los valores de CO/Au confirman la diferente dispersión metálica en los dos catalizadores; b) Las cantidades de CO adsorbida por el soporte son también diferentes, mayores en la muestra que presenta mayor dispersión metálica, Au/CZ-B; c) Como se indica en la Tabla 1, la cantidad de CO adsorbida por el soporte solo (CZ) es muy inferior a las medidas para los catalizadores oro. Todas estas observaciones sugieren claramente que el oro disperso juega un papel fundamental en el mecanismo de la adsorción de CO sobre el soporte.

Fig. 1. Estudio HAADF-STEM de la distribución de tamaños de partícula de Au y dispersión metálica de Au/CZ-A (Izda) y Au/CZ-B (Dcha)

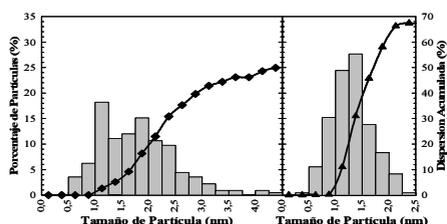


Tabla 1. Análisis de los datos de adsorción volumétrica de CO

Muestra	CO/Au	CO-CZ (molec.nm <sup>2</sup> ) (% <i>Sup cubierta</i> )	r corona (Å)
Au/CZ-A	0.14	0.90 (21.95 %)	21.2
Au/CZ-B	0.41	2.16 (52.44 %)	18.6
CZ	---	0.03 (0.05%)	---

Con el fin de interpretar estos resultados, se registraron espectros FTIR de CO adsorbido sobre los catalizadores. En la región 1100-1650 cm<sup>-1</sup>, aparecen bandas muy intensas que pueden asignarse a diversos tipos de carbonato. Si se utiliza como referencia la densidad superficial de O<sup>2-</sup> en el plano (111) del óxido investigado: 8,2 iones/nm<sup>2</sup>, y se supone que la formación de carbonatos requiere dos iones superficiales por molécula de CO, la saturación correspondería a 4.1 molec CO/nm<sup>2</sup>. En ninguna de las dos muestras se alcanza ese límite, Tabla 1. Este hecho, unido a la diferente densidad superficial de CO-CZ que presentan los dos catalizadores, permiten concluir que las partículas de oro deben actuar como centros de adsorción y transferencia del CO a la fase soporte, siendo la difusión de las especies CO/carbonato sobre el soporte la etapa limitante del proceso global. Ello sugiere un modelo de adsorción en corona entorno a las partículas de oro. Si se admite un radio de corona constante, y conocida la distribución de tamaño de las partículas de Au, ha podido estimarse el radio de corona que mejor ajusta los datos experimentales de CO-CZ en cada uno de los catalizadores. La última columna de la Tabla 1 recoge esos datos. La coincidencia de radios observada, alrededor de 20 Å para las dos muestras, confirmaría así el modelo propuesto.

**Agradecimientos:** Este trabajo ha sido financiado por el MCIN/FEDER-EU (Proyecto MAT2008-00889), y la Junta de Andalucía (Grupos FQM-110 y FQM-334). Agradecemos a Grace-Davison la donación del óxido mixto de Ce-Zr.

## Referencias

[1] Bond, G. C.; Louis, C.; Thompson, D.T. *Catalysis by Gold*; Catalytic Science Series, Vol. 6.; World Scientific Publishing Co: London, 2006. [2] Concepción, P.; Carrettin, S.; Corma, A. *Appl. Catal. A: General* 2006, 307, 42-45. [3] Deng, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 2285-2289. [4] S.E. Collins, J.M. Cies, E.del Río, M. López-Haro, S. Trasobares, J. J. Calvino, J.M. Pintado, S. Bernal, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14371.

## SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CeO<sub>2</sub> CON MORFOLOGÍA SUPERFICIAL BIEN DIFERENCIADA COMO SOPORTES PARA CATALIZADORES.

*D. Gamarra, R. Lucena, J. C. Conesa. Instituto de Catálisis y Petrolequímica (CSIC). C/ Marie Curie 2, 28049, Madrid. E-mail Autor: dgamarra@jcp.csic.es*

### Introducción

En los últimos tiempos, los avances en técnicas de preparación por métodos químicos y de caracterización de catalizadores han permitido alcanzar un mayor grado de racionalización en el análisis de los parámetros que determinan la actividad catalítica de estos sistemas. En concreto, existen dos aspectos de gran relevancia para alcanzar configuraciones óptimas en este tipo de sistemas: por un lado, la disminución y control del tamaño de partícula; por otro, el control de la sensibilidad a la estructura en los procesos catalíticos que involucran a los catalizadores. Así, resultados experimentales ponen de manifiesto que las mejoras de los sistemas óxido en estas dos direcciones pueden suponer aumentos de órdenes de magnitud en la actividad catalítica de este tipo de sistemas [1,2]. En este sentido, el CeO<sub>2</sub> ha mostrado un aumento considerable en su actividad específica ante la oxidación de CO cuando se emplean nanocristales que exponen preferentemente caras {100} y {110}, en comparación al caso en que estos presentan fundamentalmente caras {111} [3]. Por otro lado, multitud de catalizadores emplean CeO<sub>2</sub> como soporte catalítico. De este modo, la aplicación de este tipo de soportes con nanocristales con caras expuestas termodinámicamente menos estables y morfología superficial diferente en catalizadores basados en CuO-CeO<sub>2</sub>, Au-CeO<sub>2</sub>, Pt o Pd-CeO<sub>2</sub>; podría generar sistemas de alta actividad ante procesos como CO-PROX, WGS [4] y otros procesos de baja temperatura.

### Experimental

Para la síntesis de CeO<sub>2</sub> se ha empleado un método hidrotermal, donde los óxidos fueron obtenidos en medio acuoso empleando una mezcla altamente alcalina (NaOH 6 M) a la cual se le adiciona una disolución acuosa de Nitrato de Ce(III) hexahidratado (Aldrich). La mezcla finalmente obtenida se transfiere a un vaso de teflón que se incorpora en un autoclave de acero, calentando este a 100°C ò 180°C y variando los tiempos de tratamiento entre 6 y 24 h. Tras lo cual se procede al centrifugado y lavado del sólido y finalmente secado durante 12h a 60°C [5]. Para la caracterización de estas muestras se han empleado isotermas de N<sub>2</sub> con objeto de calcular el S<sub>BET</sub>, DRX, espectroscopías Raman y DRIFTS, así como microscopía electrónica de alta resolución con objeto de determinar las caras expuestas en los distintos sólidos sintetizados.

### Resultados y Discusión

La difracción de R-X ha mostrado para todos los casos la formación de la estructura fluorita del CeO<sub>2</sub>, donde el cálculo para el tamaño de cristal ha revelado un tamaño muy inferior para las muestras sintetizadas a 100°C; del orden de 40 nm para CeO<sub>2</sub> sintetizado a 180°C durante 24h y 15nm para CeO<sub>2</sub> sintetizado a 100°C durante el mismo tiempo. Por otra parte, la disminución del tiempo de síntesis ha mostrado una disminución del tamaño de cristal hasta los 25 nm al mantener la síntesis a 180°C durante 6h. Los espectros DRIFTS muestran para las

muestras sintetizadas a 100°C una intensidad superior en las bandas asignadas a especies hidroxilo bicoordinados, situadas en centros de  $\text{Ce}^{4+}$  insaturadas ( $3630\text{ cm}^{-1}$ ) respecto a las mismas especies coordinadas en centros saturados ( $3650\text{ cm}^{-1}$ ) [6], a diferencia de lo observado para las muestras sintetizadas a 180°C (figura 1, gráfico e). Observándose además, cambios en las bandas atribuidas a O-H terminales ( $n^\circ$  de onda  $>3700\text{ cm}^{-1}$ ) y en las implicadas en puentes de H (sobre todo a  $3550\text{ cm}^{-1}$ ), lo que puede atribuirse a la distinta morfología superficial de las muestras. Dichas diferencias parecen estar relacionadas con el tipo de nanocristales obtenidos, ya que mediante el análisis de las fotos HRTEM y los espaciados interplanares visibles en ellas, se ha observado tal y como indica la bibliografía [5], que las muestras sintetizadas a 100°C presentan nanocristales en forma de varillas con crecimiento de caras laterales  $\{110\}$  y  $\{100\}$  (figura 1, gráfico d), mientras las muestras sintetizadas a 180°C presentan nanocristales en forma de nanocubos con caras expuestas  $\{100\}$ . (figura 1, gráficos b y c).

Así pues, mediante un método de síntesis hidrotermal se han obtenido óxidos de Ce(IV) en forma de nano-varillas y nano-cubos con caras metaestables expuestas, cuyas diferencias en su morfología y grupos superficiales expuestos podría dar lugar a diferentes propiedades como soporte en diferentes configuraciones de catalizadores.

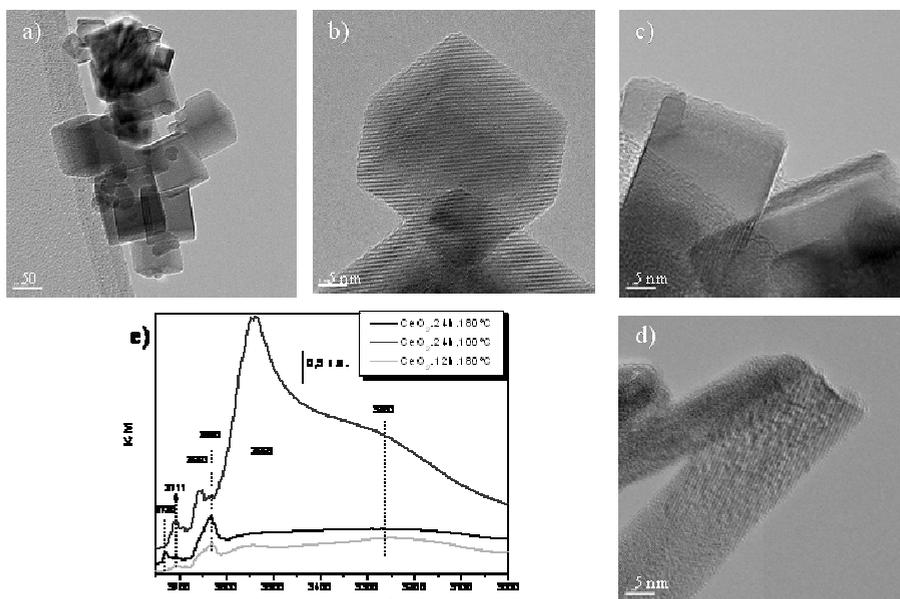


Figura 1. Gráficos a) foto TEM. b) y c) fotos HRTEM para sistema  $\text{CeO}_2$ .24h.180°C; gráfico d) foto HRTEM para muestra  $\text{CeO}_2$ .24h.100°C; gráfico e) espectros DRIFTS a 30°C tras tratamiento en inerte a 200°C para los sistemas indicados.

#### Referencias

- [1] Barteau, M. A.; *Chem. Rev.* 96, 1413, (1996).
- [2] Idriss, H.; M. A. Barteau. *Adv. Catal.* 45, 261, (2000).
- [3] Si, R.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 2884, (2008).
- [4] Aneggi, E.; Llorca, J.; Boaro, M.; Trovarelli, A. *J. Catal.* 234, 88, (2005).
- [5] Mai, H. X.; Sun, L. D.; Zhang, Y. W.; Si, R.; Feng, W.; Zhang, H. P.; Liu, H. C.; Yan, C. H. *J. Phys. Chem. B*, 109, 24380, (2005)
- [6] Badri, A.; Bidet, C.; Lavalley, J. C. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 92(23), 4669, (1996).

## ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN DE UN CATALIZADOR FRESCO DE Au/Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub> MEDIANTE ESPECTROSCOPIA XPS Y ENSAYOS DE ACTIVIDAD EN LA OXIDACIÓN DE CO

*E. del Río, S. Collins\*, J. M. Cies, J. M. Pintado, S. Bernal, G. Blanco, Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro. Puerto Real (Cádiz). España. (\*) INTEC-CONICET. Güemes, 3200. San Fe, Argentina. [eloy.delrio@uca.es](mailto:eloy.delrio@uca.es), [ginesa.blanco@uca.es](mailto:ginesa.blanco@uca.es)*

### Introducción:

A lo largo de la última década, la actividad científica en torno a los catalizadores de oro ha crecido de forma espectacular (1). En concreto, los sistemas constituidos por oro soportado sobre óxidos reducibles se han considerado materiales muy prometedores en los procesos de generación y purificación de hidrógeno destinado al uso como combustible en pilas electroquímicas (2,3). Entre estos sistemas, destacan los de oro soportado sobre óxido de cerio (4) y óxidos mixtos relacionados (5), muy particularmente sobre óxidos mixtos de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (6). A pesar del esfuerzo realizado, aún existen discrepancias muy marcadas acerca del efecto de las condiciones de pre-tratamiento sobre la actividad de estos catalizadores en reacciones tales como la oxidación de CO. Para algunos autores es necesario activar el catalizador mediante una reducción (7), mientras que otros proponen una calcinación (8), atribuyendo la buena actividad del catalizador a la presencia de especies oxidadas de oro. En este trabajo se ha investigado la evolución que experimenta un catalizador fresco Au(3%)/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub> cuando se le somete a un ensayo de oxidación de CO, sin ningún tratamiento previo de activación. Paralelamente, se ha investigado la evolución que experimenta el mismo catalizador en la cámara de análisis de un espectrofotómetro XPS, y se ha estudiado el efecto sobre su espectro de un pretratamiento en condiciones oxidantes. En la comunicación se presentan y discuten los resultados de estos estudios.

### Experimental:

El catalizador de Au(3%)/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub> fresco, en lo sucesivo Au/CZ, se preparó mediante precipitación-deposición con urea, de una disolución de H[AuCl<sub>4</sub>] (99.99%, Alfa Aesar). Como soporte se utilizó un óxido comercial donado por Grace Davison. La superficie BET del catalizador fue de 63 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Las medidas de actividad catalítica en la oxidación de CO se llevaron a cabo en las condiciones siguientes: relación molar CO:O<sub>2</sub> = 1:20, Velocidad espacial = 19802 cm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. El análisis de los productos de reacción se realizó mediante espectrometría de masas. Las medidas de XPS se realizaron en un espectrómetro Kratos Axis Ultra DLD, empleando una fuente monocromática de Al K $\alpha$  (1486.6 eV), y una energía de paso de 20 eV. La potencia utilizada en la fuente de rayos X fue de 72 W, significativamente más baja de la usualmente empleada.

### Resultados y Discusión:

La Figura 1, da cuenta de la evolución que sigue la actividad de la muestra Au/CZ fresca cuando se la somete a un programa de calentamiento en flujo de la mezcla de reacción. En los

instantes iniciales, a temperatura ambiente, el catalizador es prácticamente inactivo, observándose tan solo un muy ligero aumento de conversión tras casi una hora bajo la mezcla de reacción. Sin embargo, una vez iniciado un programa calentamiento de 10°C/min, se observa una rápida activación del catalizador, que alcanzó conversiones del 100% a unos 120°C. Como puede verse en la parte final de la Figura 1, una vez alcanzado el 100% de conversión, el catalizador mantiene esta conversión durante el resto del experimento, aún en el caso de disminuir la temperatura del reactor hasta 25°C. Durante el ensayo catalítico, bajo condiciones netamente oxidantes, se ha producido por tanto, un fuerte efecto de activación de la muestra.

El estudio mediante espectroscopía XPS del catalizador fresco permitió comprobar que una gran parte del oro presente en la misma se encuentra en forma de Au(III). De acuerdo con el seguimiento realizado en la cámara de análisis del espectrofotómetro, sin embargo, a temperatura ambiente, bajo la radiación X tiene lugar la progresiva reducción del Au(III). El proceso es prácticamente completo al cabo de 1h. Del mismo modo, si la muestra fresca se somete a un pretratamiento térmico en atmosfera oxidante a 250°C (1h), el resultado es el mismo, generándose un catalizador en el que el Au se encuentra totalmente reducido. Cabe concluir, por tanto, que la muestra fresca, básicamente constituida por Au(III), presenta una escasa actividad, y que la activación se produce en virtud de su calentamiento en las condiciones netamente oxidantes que crea el propio ensayo catalítico. De acuerdo con el estudio XPS de la muestra pre-oxidada, bajo las condiciones creadas en el ensayo catalítico deben generarse las nano-partículas de Au(0), también observadas mediante microscopía electrónica, que serían en último término las responsables de la alta actividad que finalmente presenta la muestra.

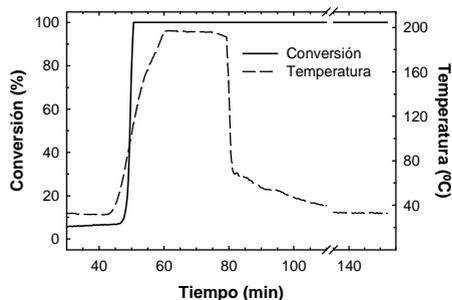


Figura 1.- Evolución de la conversión de CO frente al tiempo/temperatura sobre el catalizador fresco Au/CZ.

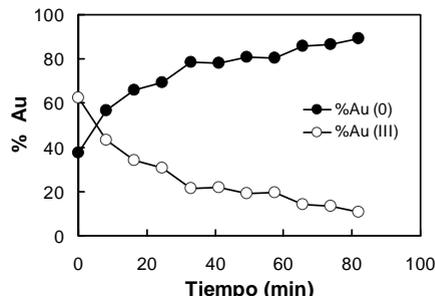


Figura 2.- Estudio XPS de la transformación Au(III)-Au(0) inducida "in situ" por la radiación X, a 25°C

**Agradecimientos:** Este trabajo ha recibido financiación de MICIIN/FEDER-EU (Proyecto MAT2008-00889-NAN), y de la Junta de Andalucía (Grupos FQM-110 y FQM-334). Agradecemos también a la compañía Grace-Davison la donación del óxido mixto de Ce-Zr.

#### Referencias:

- [1] G.C.Bond, C.Louis y D.T.Thompson, *Catalysis by Gold*, en Catalytic Science Series, Imperial College Press, Londres, 2006.
- [2] M.Haruta, S.Tsubota, T.Kobayashi, H.Kageyama, M.J.Genet, B.Delmon, *J. Catal.* 144, 175 (1993).
- [3] R.Meyer, C.Lemire, S.K.Shaikhutdinov, H.J.Freund, *Gold Bull.* 37, 72 (2004).
- [4] Q.Fu, W.Deng, H.Saltsburg, M.Flytzani-Stephanopoulos, *Applied Catalysis B: Environmental* 56, 57 (2005).
- [5] J.Guzman, S.Carrettin, J.C.Fierro-Gonzalez, Y.Hao, B.C.Gates, A.Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4778 (2005).
- [6] S.E.Collins, J.M.Cies, E.del Rio, M.Lopez-Haro, S.Trasobares, J.J.Calvino, J.M.Pintado, S.Bernal, *J. Phys. Chem. C* 111, 14371 (2007).
- [7] D.Widmann, R.Leppelt, R.J.Behm, *J. Catal.* 251, 437 (2007).
- [8] E.D.Park, J.S.Lee, *J. Catal.* 186, 1 (1999).

## **NANOPARTÍCULAS AU-NI PARA LA MEJORA DE LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL CO.**

*Fátima Ternero, Alfonso Caballero, Juan P. Holgado. Instituto de Ciencia de Materiales Dpto.. Química Inorgánica, (CSIC-Univ. De Sevilla), Av. Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla, España*  
*@: holgado@icmse.csic.es*

### **Introducción**

En los últimos años, la síntesis de nanopartículas (NPs) ha supuesto un gran interés, ya que normalmente presentan propiedades que difieren de los materiales másicos de la misma composición [1]. Esto es más evidente en el área de catálisis porque el rendimiento catalítico está intrínsecamente asociado a las propiedades que los materiales manifiestan en la escala de longitud nanoscópica. Tienen especial importancia los sistemas heterogéneos en los que las nanopartículas de oro son compatibles con óxidos metálicos como soporte, tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc donde las interacciones metal-soporte son muy importantes para la actividad catalítica y la selectividad.

En este trabajo se presenta la síntesis de NPs de Au-Ni (bimetálicas o core-shell) con control de tamaño y composición, y depositadas en  $\text{SiO}_2$  para obtener catalizadores heterogéneos útiles, tales como la oxidación de CO. Hemos seleccionado el Ni como fase activa en lugar de los de Pd o Pt como una alternativa mucho más barata, además del interés intrínseco de estos sistemas en algunas otras reacciones, tales como el reformado de alcoholes. Se han seleccionado métodos adecuados para depositar las NPs en el soporte y que tras la posterior calcinación nos asegure que las partículas mantienen su tamaño original y una buena dispersión en el soporte de  $\text{SiO}_2$ .

### **Experimental.**

Los procedimientos sintéticos utilizados en este caso es una versión modificada del método ampliamente utilizado en la síntesis de nanopartículas de diferentes metales y óxidos metálicos, que emplea la descomposición térmica de complejos de metal-surfactante [4]. En particular, fue empleada la reducción química de Ni  $(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y Au  $(\text{CH}_3\text{COO})_3$  por un poliol, en presencia de Tri-octil-fosfina (TOP) y ácido oleico como tensioactivo, a temperaturas en torno a 220C. Las nanopartículas monometálicas y bimetalicas fueron caracterizadas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), y de transmisión (TEM), UV-Vis, difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), absorción de rayos X (EXAFS/ XANES), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) "in operando". La composición de las NPs preparadas y sus correspondientes catalizadores se analizaron mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

## Resultados y discusión

Tabla 1. Preparación NPs, con indicación de la relación Ni/Au teórica (t) y analizada (a), su tamaño, y su catalizador correspondiente (la carga total de metal = 2% atómico).

NPs preparadas	Ni:Au (t)	Ni:Au (a)	Tamaño (nm)	NPs/SiO <sub>2</sub>
Ni-ac	1:0	0:1	6 nm	Ni/SiO <sub>2</sub>
Au-ac	0:1	1:0	6 nm	Au/SiO <sub>2</sub>
Ni-Au (bimetallic)	1:1	0.9:1.1	7 nm	AuNi/SiO <sub>2</sub>
Au-Ni (core-shell)	1:1	0.9:1.0	7 nm	Au@Ni/SiO <sub>2</sub>

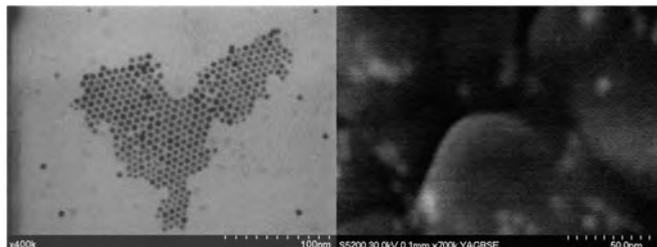


Figura 1. Imagen TEM bimetalicos de NPs Au-Ni

Figura 2. imagen SEM después de deposición de los NPs / calcinación

Se han obtenido nanopartículas con una estrecha distribución de tamaño. Asimismo la producción de NPs de Ni y/o Ni/Au se han mejorado en comparación con otros métodos descritos anteriormente. Las nanopartículas presentan forma esférica y una estructura amorfa, que ha sido confirmado por DRX y HRTEM. En todos los casos, los tamaños obtenidos se encuentran en un rango entre 6-7nm. Mediante el análisis cuantitativo de los espectros de XPS de las nanopartículas bimetalicas, hemos observado que tanto en las particulas bimetalicas como en las core-shell, el Au está preferentemente depositado en la superficie de la particula. Comparando los espectros UV-Vis de las nanopartículas bimetalicas preparadas con los UV-Vis de mezclas físicas de partículas monometalicas, se confirman el carácter bimetalico de acuerdo con los datos de DRX. Datos complementarios obtenidos por EXAFS/XANES confirmaron la estructura compleja de estas nanopartículas, e indican que el oro es más resistente a la oxidación en las nanopartículas bimetalicas y core-shell. Experimentos realizados con quimisorción de CO (FTIR), también indican un comportamiento distinto en las muestras bimetalicas, lo que también puede ayudar a explicar las diferencias observadas en la reactividad.

### Agradecimientos

Al Ministerio de Educación y Ciencia de España y "Junta de Andalucía" por su apoyo financiero (Proyecto núms PPQ2001-3108 y ENE2004-01660), a la concesión de una beca predoctoral y a la línea BM25 del ESRF y su personal por su apoyo experimental.

### Referencias

- [1] Yin, Y.; Alivisatos, AP *Naturaleza* de 2005, 437, 664-670.
- [2] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 2 (1987) 405.
- [3] D. Astruc, F. Lu, R. y J. Aranzaes, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 7852-7872.
- [4] H. Winnischofer, T. R. Rocha C., et al. *ACS Nano*.

## EFECTO DE LA ADICIÓN DE CERIO EN CATALIZADORES DE ALTA TEMPERATURA PARA LA REACCIÓN WGS

*J. Dufour, C. Martos, A. Ruiz, Departamento de Tecnología Química y Ambiental, ESCET, Universidad de Rey Juan Carlos, c/ Tulipán s/n 28933 Móstoles, Madrid  
@: javier.dufour@urjc.es*

### Introducción

La reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) se utiliza en muchos procesos industriales para maximizar la producción de hidrógeno y reducir la concentración de CO hasta valores apropiados para su aplicación posterior [1]. Tradicionalmente la reacción se lleva a cabo en dos etapas para vencer las restricciones termodinámicas. La primera se realiza a temperaturas elevadas (310-450 °C), utilizando catalizadores basados en  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La segunda se lleva a cabo a temperaturas inferiores comprendidas entre 210-240 °C con catalizadores basados en  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La fase activa del catalizador de alta temperatura es la magnetita que, pierde rápidamente su actividad debido a la reducción del área superficial causada por su sinterización. Para evitar este deterioro se añade Cr al sólido como estabilizador estructural [3]. En los últimos tiempos se está estudiando su sustitución por Mo debido a sus problemas de toxicidad [4]. Asimismo, diversos autores han estudiado la incorporación de otros metales para mejorar la actividad y selectividad. Entre ellos, el cerio es un metal prometedor debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno y de formar compuestos intermetálicos M-Ce de elevada actividad [5-6]. En este contexto, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la adición de cerio sobre catalizadores WGS basados en FeCr y FeMo preparados mediante oxidación-precipitación.

### Procedimiento Experimental

Los catalizadores se prepararon directamente en la fase activa por el método de oxidación-precipitación, obteniéndose dos formulaciones diferentes: FeCrCe y FeMoCe. Para ello, se preparó una disolución con las cantidades de metales apropiadas para obtener catalizadores con una relación Fe/Cr o Fe/Mo de 12,2 y un contenido en Ce del 1 % (p/p). La síntesis se llevó a cabo a pH = 7 y 70 °C de temperatura, utilizando NaOH como agente básico y aire como agente oxidante. Los materiales obtenidos se filtraron a vacío, se lavaron con agua y posteriormente se secaron a 70 °C. Adicionalmente, con el mismo método se sintetizaron materiales FeCr y FeMo exentos de Ce para evaluar el efecto de su incorporación. Los sólidos preparados se caracterizaron mediante difracción (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX), ICP-AES, adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

### Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los diagramas de DRX obtenidos a partir de las muestras dopadas con Ce. Se consiguen sintetizar directamente en la fase activa puesto que las reflexiones obtenidas coinciden con las de la magnetita. No se detectó la presencia de fases independientes de Cr, Mo o Ce. Esto indica la posible incorporación del Cr y Mo en la estructura del óxido de hierro.

Para confirmar este resultado se obtuvieron los parámetros de celda (ao) de las muestras sintetizadas. Dichos parámetros se presentan en la Tabla 1. El parámetro obtenido para la muestra FeCr fue similar al de una magnetita pura preparada mediante el mismo método de síntesis, lo que sugiere que el Cr no se incorpora en la estructura del óxido de hierro. La sustitución de Cr por Mo produjo una contracción del parámetro de celda debido a que los radios iónicos del  $\text{Fe}^{3+}$  (0,65 Å) y  $\text{Fe}^{2+}$  (0,78 Å) son mayores que el correspondiente al  $\text{Mo}^{6+}$  (0,59 Å), indicando su incorporación. Por su parte, la adición de Ce produjo un aumento del parámetro de celda en ambas formulaciones, indicando su posible incorporación en la estructura de la magnetita, a pesar del elevado radio iónico del  $\text{Ce}^{4+}$  (0,87 Å). La determinación del tamaño de cristal (Dc) de las muestras se realizó a partir de los resultados de DRX utilizando la ecuación de Scherrer. La adición de Ce en los materiales FeCr produjo un aumento del mismo. En el caso de los catalizadores FeMo no se observó ninguna variación importante.

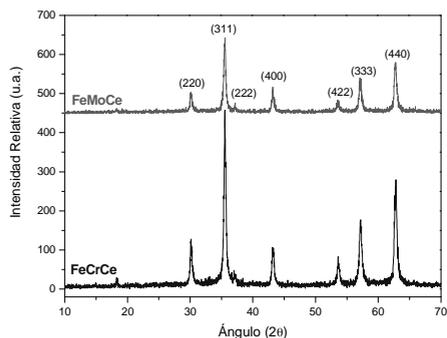


Figura 1. Diagramas de DRX de los catalizadores dopados con Ce.

Tabla 1. Resultados de caracterización de los catalizadores preparados.

Muestra	DRX		Ads-Des $\text{N}_2$
	ao (nm)	Dc (nm)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
FeCr	0,8369	16	106
FeCrCe	0,8374	29	121
FeMo	0,8353	27	32
FeMoCe	0,8362	26	46

Los catalizadores FeCr presentaron una mayor superficie específica que los materiales basados en FeMo, probablemente debido a que en los primeros no se consigue incorporar el cromo en la estructura del óxido de hierro, obteniéndose en forma de partículas menores segregadas. Al añadir Ce en los dos tipos de materiales se consigue aumentar ligeramente la superficie específica, indicando que este metal puede actuar como promotor textural. Finalmente, los resultados de TPR mostraron una mayor estabilidad de la fase activa frente a la reducción en el caso de los catalizadores basados en FeMo. Al añadir cerio en los sólidos FeCr y FeMo las temperaturas de reducción disminuyeron ligeramente debido al aumento de la superficie específica que se producía al incorporar este metal.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia, la Comunidad de Madrid y la Universidad Rey Juan Carlos por la financiación recibida (ENE2007-66959 y URJC-CM-2007-CET-1456).

#### Referencias

- [1] D. L. Trimm. *Applied Catalysis A: General* 296 (1) (2005) 1-11.
- [2] C. Rhodes, G. J. Hutchings, A. M. Ward. *Catalysis Today* 23 (1995) 43-58.
- [3] M. A. Edwards, D. M. Whittle, C. Rhodes, A. M. Ward, D. Rohan, M. D. Shannon, G. J. Hutchings and C. J. Kiely. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 3902-3908.
- [4] C. Martos, J. Dufour, A. Ruiz. *Int. J. Hydrogen Energy* (2008) doi:10.1016/j.ijhydene.2008.08.042.
- [5] C. Rhodes, B. P. Williams, F. King, G. J. Hutchings. *Catalysis Communications* 3 (2002) 381-384.
- [6] Y. Hu, H. Jin, J. Liu, D. Hao. *Chemical Engineering Journal* 78 (2000) 147-152.

## CICLOADICIONES [2+2]: UNA NUEVA RUTA DE SÍNTESIS DE AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA ÚTIL PARA LA PREPARACIÓN DE ZEOLITAS

*A. Cantín, S. Leiva, M. Palomino, J.L. Jordá, S. Valencia, F. Rey, A. Corma.  
Instituto de Tecnología Química. Avda. de los Naranjos, s/n. 46022-Valencia  
@: acantin@itq.upv.es*

### Introducción

La utilización en la síntesis de materiales de sales de amonio cuaternario policíclicas y de estructura rígida como agentes directores de estructura (ADE) es uno de los mejores caminos de obtención nuevas estructuras zeolíticas [1]. En este sentido, las cicloadiciones de Diels-Alder [4+2] han proporcionado una gran cantidad y variedad de estructuras orgánicas que por sus características de rigidez, e hidrofobicidad han resultado tremendamente útiles en la obtención de nuevos materiales [2,4]. En este trabajo se introducen las cicloadiciones [2+2] como una ruta innovadora en la obtención de moléculas orgánicas susceptibles de ser utilizadas como ADE. Estos productos caracterizados por la presencia de anillos de cuatro miembros, presentan la rigidez, polaridad y relaciones C/N apropiadas, han demostrado una elevada capacidad para conducir a materiales zeolíticos.

### Experimental

El procedimiento general de síntesis de ADE's a través de cicloadiciones [2+2] se representa en la Figura 1:

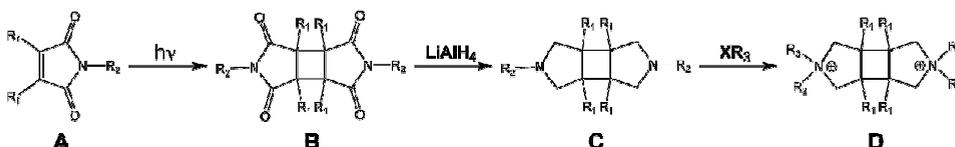
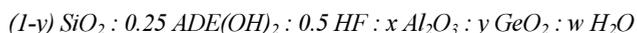


Figura 1. Ruta general de síntesis para la preparación de los nuevos agentes directores de estructura.

La ruta general de síntesis contempla inicialmente la cicloadición fotoquímica de la maleimida y/o sus derivados (A) conduciendo a una diimida (B); esta se reduce a la diamina correspondiente (C) utilizando  $\text{LiAlH}_4$ ; finalmente, la cuaternización se lleva a cabo con el agente alquilante apropiado proporcionando los diferentes ADE's (D).

Los dicaciones así obtenidos se utilizaron según los procedimientos habituales de síntesis de zeolitas, presentando los gels como composición general:



## Discusión y Resultados

La influencia de la naturaleza de los ADE en la selectividad de las fases obtenidas se estudió para la obtención de zeolitas puramente silíceas, aluminosilicatos y silicogermanatos. Así, las sales obtenidas por esta nueva vía han mostrado gran tendencia a proporcionar zeolitas (Beta, ZSM-12, Nonasil, ITQ-16 e ITQ-17). Sin embargo, los resultados más importantes han sido la consecución de dos nuevos materiales: el aluminosilicato ITQ-32; y el silicogermanato ITQ-35 (Figura 2).

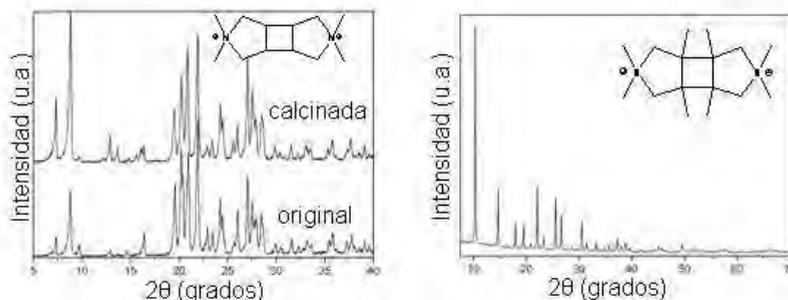


Figura 2. Difractogramas de Rayos X de las dos nuevas: zeolitas ITQ-32 (calcificada y original) e ITQ-35 (Si/Ge=0.5).

La estructura de la zeolita ITQ-32 presenta un sistema de canales unidireccional de ocho miembros con una apertura de poro de  $3.5 \times 4.3 \text{ \AA}$ , caracterizándose por un elevado volumen de poro ( $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Estas características nos han inducido a comprobar sus propiedades en adsorción, obteniendo las cinéticas de adsorción de hidrocarburos  $C_4$  a 298 y 333 °K (Figura 2). De los resultados obtenidos se deduce la utilidad de la ITQ-32 en la separación de propeno del propano, representando un claro avance para conseguir la separación de trans-2-buteno y 1-buteno de la fracción  $C_4$  usando sólo una zeolita.

Por su parte, la estructura de la ITQ-35 todavía no ha podido ser resuelta. Este material ha mostrado no ser estable a la calcinación, probablemente debido a su alto contenido en Ge.

## Conclusión

Se ha preparado una nueva familia de ADE gracias a la ruta sintética que presenta una cicloaddición [2+2] fotoquímica de la maleimida y/o sus derivados como reacción más destacada. Las aminas así obtenidas han mostrado una gran tendencia para conducir a materiales zeolíticos; siendo la obtención de dos nuevas zeolitas denominadas ITQ-32 e ITQ-35 los resultados más destacados en este sentido. Además, la topología de la ITQ-32 hace que sea útil en la separación por adsorción de propeno frente a propano.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida a través de los proyectos CICYT MAT2006-08039, MAT2006-14274-C201 y CTQ2004-02510/PPQ del Gobierno de España.

## Referencias

- [1] R.F. Lobo, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 21, 47 (1995).
- [2] Y. Nakagawa, S.I. Zones; *Molecular Sieves* Vol. 1, 222, Van Nostrand, New York 1992.
- [3] Y. Nakagawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84, 323,(1994).
- [4] Elomari, S.; Zones, S 221st ACS National Meeting, April 1-5, 2001.

## EVALUACION DE LA POROSIDAD DE MATERIALES MESOPOROSOS POR TERMOPOROMETRIA (TMP)

*S. Urrego, C. Bernal, M. Mesa, L. Sierra*

*Grupo Ciencia de los Materiales, Instituto de Química, Universidad de Antioquia. A.A. 1226,  
Medellín, Colombia @: [urrego.sergio@gmail.com](mailto:urrego.sergio@gmail.com)*

### Introducción

La termoporometría (TMP) es un método calorimétrico mediante el cual se puede determinar el tamaño de poro basado en la depresión del punto de fusión o cristalización de un líquido confiando en un poro, usando la ecuación de Gibbs-Thompson (Ec. 1) [1] con datos obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La TMP es usada para caracterizar la mesoporosidad estructural en sílicas (tipo MCM-41, SBA-3, SBA-15 y SBA-16), la cual está relacionada con la naturaleza del estructurante de poro y con las condiciones de síntesis. Yamamoto y colaboradores determinaron el diámetro mesoporoso por TMP para geometrías cilíndricas, basados en la ecuación de Gibbs-Thompson (Ec. 2) [2]. En este trabajo esta ecuación ha sido refinada para obtener los diámetros de poros esféricos, presentes en sílicas tipo SBA-16.

### Experimental

Las sílicas evaluadas fueron sintetizadas de acuerdo a procedimientos reportados en la literatura, sílicas tipo MCM-41 [4], SBA-3 [5], SBA-15[6], SBA-16 [7, 8, 9] y una no identificada aun [10].

Los diámetros de los poros cilíndricos y esféricos fueron determinados por adsorción de N<sub>2</sub> (Micromeritics, ASAP 2010) usando los modelos BJH e IDBdB [3] respectivamente, los valores de fusión del agua confinada (mpp) y agua por fuera de los poros (mpb) son medidos en los termogramas obtenidos usando un DSC (Q100 TA Instruments), la diferencia entre estas dos medidas (mpp-mpb) corresponde a  $\Delta T$ . Las muestras M4, M5, M6 y M7 son las sílicas de referencia [7] usadas para determinar las constantes de la ecuación de Gibbs-Thompson para poros esféricos.

### Resultados y discusión

Los modelos para la determinación del diámetro de poro (D) basados en medidas de adsorción de N<sub>2</sub> dependen de su geometría. Así mismo la ecuación de Gibbs-Thompson para poros cilíndricos establecida por Yamamoto et al [2] subestima el D para poros esféricos. Para poros esféricos el efecto de confinamiento es muy alto debido a la fuerte interacción solido-fluido presente en las paredes del poro [3], lo cual genera una capa de agua no congelable de buen tamaño de espesor.

El procedimiento para las medidas por DSC y sus condiciones fueron definidas usando muestras con poros cilíndricos, obteniendo una correlación adecuada entre los diámetros calculados por Yamamoto con lo obtenidos por adsorción de N<sub>2</sub> y el modelo BJH En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para estas muestras (M1, M2 y M3). Los valores apropiados de las constantes A y B para la ecuación 3 (poros esféricos) fueron encontradas por la correlación entre los valores de  $1/\Delta T$  y D (modelo IDBdB) para las muestras de referencia (M4 – M7).

En la tabla 1 se puede apreciar que para las muestras M8, M9 y M11 (tipo SBA-16), los valores determinados por adsorción de N<sub>2</sub> usando el D<sub>IDBdB</sub> están muy correlacionados con los obtenidos por DSC usando la ecuación 3 (D<sub>TMP3</sub>).

**Tabla 1.** Valores de diámetro de poro obtenidos por adsorción de N<sub>2</sub> y DSC.

Muestra [ref]	Estructura	Datos ads de N <sub>2</sub>		Datos DSC			D <sub>TMP</sub>	
		D <sub>BjH</sub> (nm)	D <sub>IDBdB</sub> (nm)	mpp (°C)	mpb (°C)	ΔT	D <sub>TMP 2</sub> (nm)	D <sub>TMP 3</sub> (nm)
M1 [4]	MCM-41	2.3	/	-46.62	-0.23	46.39	2.3	/
M2 [5]	SBA-3	2.3	/	-47.98	-1.58	46.40	2.3	/
M3 [6]	SBA-15	8.6	/	-16.69	-1.94	14.75	8.3	/
M4 [7]	SBA-16	3.9	6.8	-25.89	-1.01	24.88	4.7	6.6
M5 [7]	SBA-16	5.1	7.3	-22.16	-1.06	21.10	5.7	7.4
M6 [7]	SBA-16	5.5	8.5	-18.80	-1.03	17.77	6.8	8.3
M7 [7]	SBA-16	5.2	8.0	-19.37	-1.01	18.36	6.6	8.1
M8 [8]	SBA-16	5.4	8.9	-17.53	-1.59	15.94	7.7	9.0
M9 [8]	SBA-16	8.0	11.3	-13.26	-0.98	12.28	10.1	11.0
M10 [8]	SBA-16?	12.0	17.9	-7.82	-1.07	6.75	18.7	18.2
M11 [9]	SBA-16	4.2	7.3	-22.75	-1.60	21.15	5.6	7.3
M12 [10]	No identificada	28.0	32.0	-4.85	-1.20	3.64	35.1	31.8

$$D = \frac{A}{\Delta T} - B \quad (\text{Ec. 1})$$

$$D = \frac{129.4}{\Delta T} - 0.46 \quad (\text{Ec. 2})$$

$$D = \frac{107.2}{\Delta T} + 2.3 \quad (\text{Ec. 3})$$

Para las muestras M10 y M12 se obtienen mesoporos grandes pero sus geometrías aun no ha sido reportadas [8, 10]. Para estas muestras cuando los valores de D<sub>BjH</sub> son comparados con los de D<sub>TMP2</sub> y los valores de D<sub>IDBdB</sub> con los de D<sub>TMP3</sub> una mejor correlación es encontrada en esta última comparación, lo que podría indicar que los poros de estas muestras tienden a ser esféricos.

## Conclusión

La TMP puede ser usada como metodo de rutina para determinar las caracterisiticas mesoporosas de diferentes tipos de silica usando DSC, optimizando el metodo y la ecuacion de acuerdo a la forma del poro. En este trabajo se refina por primera vez la ecuación de Gibbs-Thompson para sílicas mesoporosas tipo SBA-16. Mostramos que de la evaluación del diámetro de poro usando ambas ecuaciones (para poros cilíndricos y esféricos) y la comparación de estos con los obtenidos con adsorción de N<sub>2</sub> se puede inferir la geometría de poro de una silica mesoporosa.

## Agradecimientos

Agradecemos a Colciencias, Bogotá, Colombia por la ayuda mediante el programa "Apoyo a la comunidad científica nacional a través de doctorados nacionales, 2005-2009"

## Referencias

- [1] M. R. Landry, *Thermochim. Acta.* 433, 27 (2005).
- [2] T. Yamamoto, A. Endo, Y. Inagi, T. Ohmori, M. Nakaiwa, *J. Colloid Interface Sci.* 284, 614 (2005).
- [3] P. Kowalczyk, M. Jaroniec, K. Kaneko, A. P. Terzyk, P. A. Gauden, *Langmuir.* 21, 10530 (2005).
- [4] L. F. Giraldo, M. Echeverry, B. L. Lopez, *Macromol. Symp.* (2007).
- [5] A. Ramirez, B. L. Lopez, L. Sierra, *J. Phys. Chem. B.* 107, 35 (2003).
- [6] M. Mesa, L. Sierra, B. López, A. Ramirez, J. L. Guth, *Solid State Sci.* 5, 1303 (2003).
- [7] O. C. Gobin, Y. Wan, D. Zhao, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem. C.* 111, 7 (2007).
- [8] M. Mesa, L. Sierra, J. Patarin, J. L. Guth, *Solid State Sci.* 7, 990 (2005).
- [9] L. Sierra, S. Valange, J. Barrault, J. L. Guth, *Microporous Mesoporous Mater.* 113, 1-3 (2008)
- [10] Y. Wang, F. Caruso, *Chem. Mater.* 17, 5 (2005).

## SÍNTESIS DE ZEOLITAS EMPLEANDO EL CATION QUIRAL (S)- 1-BENCIL-2-HIDROXIMETIL-1-METILPIRROLIDINIO Y AGENTES CODIRECTORES DE ESTRUCTURA

*R.García, L.Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente. Instituto de Catálisis y Petroquímica, C.S.I.C.,  
C/ Marie Curie, 2. Cantoblanco, 28049. Madrid.*

@: [rgs@icp.csic.es](mailto:rgs@icp.csic.es)

### Introducción

Gracias a sus características estructurales y químicas las zeolitas son ampliamente utilizadas como catalizadores heterogéneos en las industrias del refino y petroquímica y en la síntesis de compuestos de alto valor añadido. De particular interés resulta la obtención de zeolitas con estructuras quirales, puesto que se piensa que estos materiales serían capaces de llevar a cabo procesos catalíticos o de separación enantioselectivamente. Una de las aproximaciones para la obtención de este tipo de materiales quirales consiste en el empleo de agentes directores de estructura (ADE) quirales, ya que el ADE podría transferir cierta quiralidad a la estructura durante la formación del material [1]. En este trabajo se describen los resultados obtenidos al emplear el catión quiral (S)-1-bencil-2-hidroximetil-1-metilpirrolidinio como ADE en la síntesis de zeolitas en medio fluoruro.

### Experimental

El agente director de estructura (S)-1-bencil-2-hidroximetil-1-metilpirrolidinio (bmpm) se obtuvo por metilación de la amina 1-bencil-2-hidroximetilpirrolidina con yoduro de metilo. El catión amonio cuaternario formado se transforma en hidróxido mediante una resina de intercambio iónico. Las síntesis se llevaron a cabo en estático para geles de composición molar: 0.48 HF: (0.54-x) bmpmOH: 0.03 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.94 SiO<sub>2</sub>: x co-ADE: 4.7 H<sub>2</sub>O, x=0.06 para las síntesis con co-ADE y x=0 para las síntesis sin co-ADE. Como co-ADE se emplearon: hidróxido de tetrametilamonio, TMA; hidrocloreto de quinuclidina, quin; hidróxido sódico, Na. La temperatura, el tiempo de cristalización y las fases obtenidas en cada caso se indican en la Tabla 1. Las muestras se caracterizaron por DRX, análisis elemental C,H,N, SEM/EDX, ATG y RMN de estado sólido.

### Resultados y Discusión

Se ha descrito que en síntesis de zeolitas puramente silíceas en medio fluoruro, el cation bmpm da lugar a la formación de zeolita ZSM-12 [2]. La introducción de aluminio en el gel de síntesis (Si/Al=15) desfavorece la formación de esta fase y sólo se obtienen sólidos amorfos. En estas condiciones, se emplearon agentes codirectores de estructura con el fin de obtener alguna fase cristalina, ya que se ha mostrado que la presencia de estas moléculas en el gel de síntesis influye en los productos de cristalización [3]. Como agentes codirectores de estructura se emplearon quinuclidina, cationes sodio y tetrametilamonio.

El uso de quinuclidina como co-ADE junto con el catión bmpm no da lugar a la formación de ninguna fase zeolítica en las condiciones de síntesis empleadas (Tabla 1). Cuando se usa Na como co-ADE se observa la formación de una mezcla de zeolita levinita (LEV) y de nonasil (NON) a 150 °C y tiempos largos de cristalización, mientras que a 135°C, se obtiene levinita como fase pura tras 52 días de cristalización aunque con una considerable cantidad de material amorfo. Esta zeolita posee una estructura con cavidades formadas por el apilamiento de anillos de seis tetraedros y un sistema de canales bidimensionales delimitados por anillos de ocho tetraedros. El análisis de CHN de la muestra indica que el catión bmpm no se encuentra ocluido intacto dentro de la zeolita y que son, por tanto, sus fragmentos los que en última instancia producen la cristalización de esta fase.

Tabla 1. Co-ADE, temperatura, tiempos de cristalización y productos obtenidos en las síntesis.

Gel	co-ADE	T(°C)	t(días)	Producto
bmpm-TMA-1	TMA	150	10	MCM-22 +FER
bmpm-TMA-2			20	MCM-22 +FER
bmpm-TMA-3		135	20	Tipo FER
bmpm-TMA-4			47	Tipo FER
bmpm-Na-1	Na	150	12	A
bmpm-Na-2			25	LEV+A
bmpm-Na-3		135	12	A
bmpm-Na-4			52	LEV+A
bmpm-quin-1	quin	150	11	A
bmpm-quin-2			30	A
bmpm-quin-3		135	11	A
bmpm-quin-4			30	A

A: material amorfo

En presencia de TMA como co-ADE, se obtienen diferentes productos dependiendo de la temperatura de síntesis. A 135 °C cristaliza una fase laminar de tipo ferrierita (FER) mientras que a mayor temperatura de cristalización (150°C) se obtiene una mezcla de ferrierita y MCM-22 (MWW). En el caso del material de tipo ferrierita obtenido a 135°C, se comprobó mediante <sup>13</sup>C MAS NMR que tanto bmpm como TMA se encuentran ocluidos intactos en la estructura. Cálculos computacionales sugieren que el catión TMA se encuentra ocluido principalmente en las cajas de ferrierita mientras que el catión bmpm se encuentra localizado principalmente en los canales de la estructura. Este material es activo y selectivo en la reacción de isomerización de butenos.

#### Agradecimientos

R.G. agradece al CSIC su contrato JAE. L.G.H. agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación por una beca posdoctoral. Este trabajo ha sido financiado por el MICINN, proyecto CTQ 2006-06282.

#### Referencias

- [1] M. E. Davies, *Nature*, 417, 813 (2002).
- [2] M. Arranz, R. García, A.B. Pinar, J. Pérez-Pariente, en *XX Simposio Iberoamericano de Catálisis(XX SICAT)*, Gramado (Brasil), 2006.
- [3] A. B. Pinar, R. García, M. Arranz, J. Pérez-Pariente, *Stud.Surf. Sci.Catal.*, 170(A), 383 (2007).

## REFORMADO DE METANOL CON VAPOR SOBRE Pd/ZnO

*Brahim Arhoun<sup>1</sup>, F.J.Echave<sup>1</sup>, O.Sanz<sup>2</sup>, M. A. Centeno<sup>2</sup>, J Antonio Odriozola<sup>2</sup>, M. Montes<sup>1</sup>,  
<sup>2</sup>Instituto de Ciencia de Materiales, Universidad de Sevilla-CSIC.<sup>1</sup>Facultad de Químicas de San  
Sebastián, Universidad del País Vasco, Paseo Lardizábal 3, 20018 San Sebastián, Guipúzcoa  
@: mario.montes@ehu.es*

### Introducción

La producción de hidrógeno en sistemas compactos y móviles es un campo de gran interés para su acoplamiento con celdas de combustible que se apuntan como el sistema más eficaz y respetuoso con el medio ambiente. Entre las diferentes fuentes de hidrógeno que se han propuesto (hidrocarburos, alcoholes, amoníaco...) los alcoholes presentan grandes ventajas. Por un lado el metanol es fácilmente convertible ya que no posee enlaces C-C, presenta una elevada relación H/C, y se encuentra libre de los venenos típicos de los catalizadores metálicos, como el azufre. Por otro lado el etanol es menos tóxico y si es de origen vegetal, además de renovable, lleva un balance prácticamente neutro de emisión de CO<sub>2</sub>. Para el reformado de metanol, D. L. Trimm [1] propone además del clásico Cu/ZnO, catalizadores basados en el sistema Pd/ZnO. La alta selectividad y actividad del Pd/ZnO se atribuye a la formación de una aleación de PdZn a temperaturas de reducción superiores a 300°C [2].

El objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización de catalizadores Pd(2,5%-7,5%)/ZnO y el estudio la actividad catalítica del catalizador (2,5%Pd) como paso previo a incorporación es un sistema compacto de microcanales.

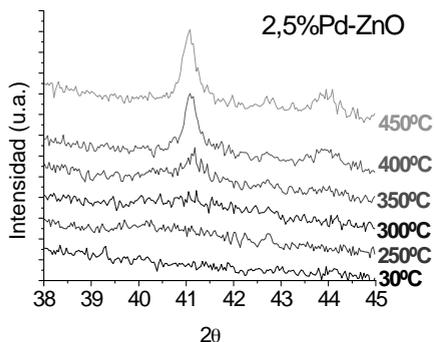
### Experimental

La preparación de catalizador Pd/ZnO se llevó a cabo en dos etapas. Primeramente se sintetizó el soporte (ZnO) según el método descrito por Fierro et al [3]. A continuación, se depositó el paladio mediante la impregnación del soporte con (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Una vez seco y calcinado, se le midieron las propiedades texturales mediante la técnica de adsorción de N<sub>2</sub>, DRX con reducción in situ, TPR y tamaño de partícula. Los ensayos catalíticos se realizaron a 300, 310 y 325 °C con diferentes cantidades de catalizador buscando condiciones de conversión total de metanol. Se ha trabajado presión atmosférica y con una relación molar S/C=1,5.

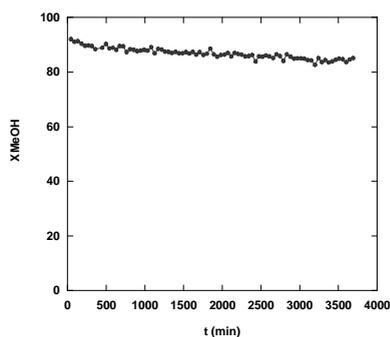
### Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestran los difractogramas DRX de muestras de catalizador (2,5%Pd) reducidas in situ a diferentes temperaturas. Los picos característicos de la aleación PdZn se encuentran a  $2\theta = 41,2^\circ$  y  $44,1^\circ$  [4]. Se observa que es necesario temperaturas superiores a 300°C para que se forme la aleación. Además a medida que aumenta la temperatura (350, 400 y 450°C) las señales de los picos son más intensas sugiriendo un aumento del tamaño de cristal de la aleación PdZn. La misma tendencia se observa cuando el catalizador presenta un porcentaje de

7,5. Por lo tanto se va tomar como temperatura de reducción 350°C. La curvas de TPR tanto para el catalizador 2,5%Pd como para el de 7,5%Pd muestra la reducción del PdO y también se observa un pico correspondiente a la reducción parcial del ZnO debido al efecto “spillover” del hidrógeno, siendo este efecto más notorio en el de 7,5%Pd. La impregnación de Pd sobre ZnO produce cambios en las propiedades texturales. La etapa de impregnación produce una disminución de la superficie específica del ZnO de 25 a 12 y 8 m<sup>2</sup>/g cuando se impregna con 2,5 y 7,5%Pd respectivamente.



**Figura 1:** DRX del catalizador 2,5%Pd reducido a diferentes temperaturas.



**Figura 2:** Estabilidad del catalizador durante 62 h de reacción

Los ensayos catalíticos se han realizado con el catalizador 2,5%Pd. A 300°C, la conversión alcanza un valor de 90%. Aumentando ligeramente la temperatura o el tiempo espacial se puede alcanzar fácilmente la conversión total con una fracción de hidrógeno en la corriente de salida del 65% y contenido de CO por debajo del 2%. Esta corriente puede alimentarse directamente a un reactor Prox para su purificación antes de alimentar una PEMFC. Este catalizador ha demostrado una estabilidad muy alta durante 62 h de reacción reducido a 350°C a temperatura de reacción de 300°C (figura 2).

Con este catalizador se preparon suspensiones estables para el recubrimiento de micromolitos para poner a punto la construcción de un reformador de microcanales. Se lograron cargas de más de 1 mg/cm<sup>2</sup> con gran homogeneidad y adherencia

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte económico al MEC (proyecto MAT2006-12386-C05) y las becas de B. Arhoun y F. J. Echave.

#### Referencias

- [1] D.L. Trimm, Z.I. Önsan, *Catal. Rev.*, **43**(2001)31
- [2] N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa, N. Takezawa, *Appl Catal A* **125** (1995) 145
- [3] M.L. Cubeiro, J.L.G. Fierro. *Appl Catal A* **168** (1998) 307
- [4] Wang Yanhua, Zhang Jingchang, XU Hengyong, *Chin J Catal*, **27**(3), 2006, 217

## ESTUDIO DE CATALIZADORES DE PT SOPORTADOS EN NANOTUBOS DE CARBÓN PARA EL PROCESO PROX

*E. de Oliveira Jardim, M. Gonçalves, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso,*  
*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080*  
*@: joaquin.silvestre@ua.es*

### Introducción

Una de las tecnologías más prometedoras que existen actualmente para sustituir la escasez de los recursos de petróleo consiste en las pilas de combustible basadas en hidrógeno [1]. En este contexto destacan las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC). Durante el proceso de obtención de hidrógeno a partir del reformado con vapor de agua se generan importantes cantidades de monóxido de carbono (CO). Este CO debe ser eliminado de forma selectiva dado su carácter de veneno sobre el catalizador de platino utilizado como electrodo en estas pilas de combustible. Para reducir el contenido de CO indeseado, hasta valores tolerables (5-10 ppm), una alternativa es el proceso de oxidación selectiva de CO (PROX) [2], en presencia de un exceso de hidrógeno.

En este sentido, este trabajo se centra en el estudio de catalizadores de Pt soportados en nanotubos de carbón para el proceso PROX.

### Experimental

En este trabajo se prepararon una serie de catalizadores empleado como soportes nanotubos de carbón (Bayer MaterialScience). Los nanotubos de carbón (CNT) se modificaron mediante oxidación con HNO<sub>3</sub> concentrado en reflujo a 403 K, durante 24 h. El CNT oxidado (CNTox) fue lavado con agua deionizada hasta pH constante, y secado en estufa a una temperatura de 333 K [3]. Los dos soportes CNT y CNTox fueron impregnados con una disolución acuosa de [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, para obtener catalizadores con 1% en peso de Pt. Posteriormente, los materiales fueron secados a 353 K y calcinados en He a 673 K con un flujo de 50 ml/min, durante 1 h, obteniendo los catalizadores Pt/CNT y Pt/CNTox. Para la caracterización de los materiales se realizaron experimentos de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y CO<sub>2</sub> a 273 K, espectroscopia de fotoelectrónica de rayos-X (XPS), microscopia electrónica de transmisión (TEM), desorción a temperatura programada (TPD) y reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>) hasta 1273 K, empleando una mezcla de 5% H<sub>2</sub>:He. Los ensayos catalíticos del PROX fueron realizados utilizando una mezcla de los siguientes gases: He:H<sub>2</sub>:CO:O<sub>2</sub>, en la proporción de 38:10:1:1, flujo total de 50 ml/min. Previamente a los experimentos de reacción, los catalizadores fueron reducidos in-situ a 523 K y 773 K en atmósfera de H<sub>2</sub>, para posteriormente ser estudiados en el proceso de reacción variando la temperatura de 313 K hasta 453 K. La oxidación de CO fue monitoreada mediante cromatografía (Agilent 7890A)

### Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para los nanotubos originales y oxidados con HNO<sub>3</sub>. Como se puede apreciar en la figura, ambas isotermas presentan una pequeña adsorción de nitrógeno a baja presión relativa (P/P<sub>0</sub>), correspondiente a la adsorción en el interior de

los tubos, así como la presencia de procesos de condensación capilar a presión relativa elevada, correspondiente al llenado en el espacio interpartícula. La superficie BET obtenida fue de  $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para CNT y de  $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  CNTox.

En la Figura 2 se muestra la imagen de TEM obtenida para el CNT. Como se puede observar, los nanotubos de carbono son multipared y presentan un diámetro interno de 4.3 nm y externo de 10 nm. Asimismo, las micrografías confirman la elevada pureza de estos materiales así como la presencia de un cierto porcentaje de tubos cerrados.

La Figura 3 muestra los perfiles de conversión de CO para los CNTs impregnados con Pt. Se puede apreciar como existe una tendencia del catalizador no oxidado a presentar un mayor grado de conversión de CO con respecto al catalizador oxidado. Si se toma como referencia una temperatura de 413 K el catalizador Pt/CNT presenta una conversión del 65% frente a una del 12% para el catalizador Pt/CNTox. Resulta interesante destacar la elevada selectividad que presentan estos catalizadores hacia la formación de  $\text{CO}_2$ .

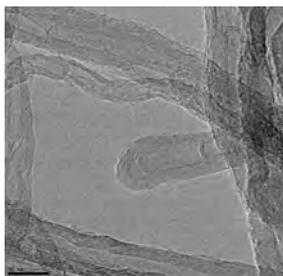


Figura 2. Imagen TEM del CNT.

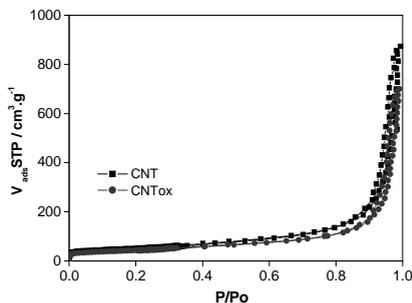


Figura 1. Isotherma de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K para los soportes CNT y CNTox.

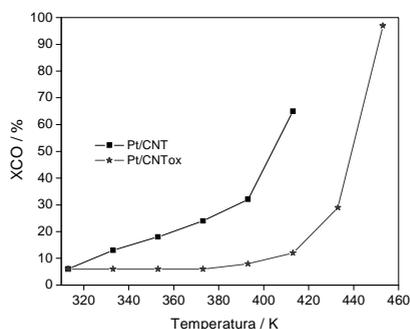


Figura 3. Conversión de CO a distintas temperaturas para los catalizadores de Pt/CNT y Pt/CNTox.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación obtenida del MEC (proyecto MAT 2007-61734), a la Generalitat Valenciana (Beca Grisolia 2008/089) y a la empresa Bayer MaterialScience por suministrar los nanotubos.

#### Referencias

- [1] R.M. Navarro, M.A. Peña, J. L.G Fierro, *Chem. Rev.*, 107, 3952-3991 (2007).
- [2] E. Simsek, S. Ozkara, A.E. Aksoylu, Z.I. Önsan, *Appl. Cat. A: Gen.* 316, 169-174 (2007).
- [3] A. Chu, J. Cook, R.J.R. Heesom, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, J. Sloan, *Chem. Mater.*, 8, 2751-2754 (1996).

## SÍNTESIS DE TiO<sub>2</sub> MESOESTRUCTURADO NANOCRISTALINO EMPLEANDO SBA-15 COMO MOLDE SÓLIDO

G. Calleja<sup>a</sup>\*, D. P. Serrano<sup>a,b</sup>, P. Pizarro<sup>a</sup>, P. Gálvez<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Tecnología Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos,

<sup>b</sup>IMDEA Energía c/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, Spain

e-mail: guillermo.calleja@urjc.es

### Introducción

Existe un gran interés científico en la preparación de TiO<sub>2</sub> mesoestructurado con elevada superficie específica y cuyas paredes sean cristalinas, ya que un material con dichas propiedades presenta importantes aplicaciones potenciales en el campo de la fotocatalisis, así como en la fabricación de sensores, dispositivos electrónicos, etc. Las rutas tradicionales de síntesis, basadas en el empleo de surfactantes como agentes directores de estructura (endo-nanomoldeo) habitualmente resultan infructuosas y conducen a materiales de TiO<sub>2</sub> con poco ordenamiento mesoscópico o baja estabilidad térmica. La técnica de exo-nanomoldeo o replicación de moldes sólidos se ha revelado más recientemente como un método eficaz para solventar dichas limitaciones en la preparación de diversos óxidos inorgánicos mesoestructurados [1]. En este trabajo se presenta el desarrollo de un procedimiento basado en la utilización de sílice SBA-15 como molde sólido, para la obtención de TiO<sub>2</sub> nanocrystalino con un alto grado de ordenamiento poroso.

### Procedimiento experimental

En la preparación de TiO<sub>2</sub> mesoestructurado (m-TiO<sub>2</sub>) se empleó isopropóxido de titanio (TIPT) como precursor inorgánico y sílice SBA-15 [2] como molde sólido. El procedimiento de síntesis establecido consta de las siguientes etapas: a) preparación de una disolución estable de la fuente de titanio mediante hidrólisis con HCl; b) incorporación de dicho precursor de Ti, mediante la técnica de impregnación con exceso de disolución, en los poros de la SBA-15; c) envejecimiento mediante secado a 90°C; d) calcinación del sólido obtenido a diferentes temperaturas bajo atmósfera de aire estático; e) eliminación del molde silíceo mediante disolución a pH básico; f) lavado y g) secado.

### Resultados y discusión

Con el fin de establecer las condiciones de síntesis más favorables para lograr la replicación de la estructura del molde silíceo SBA-15, se estudiaron diferentes variables de síntesis: a) relación HCl/Ti; b) concentración de Ti en la disolución inicial; c) volumen de la disolución de impregnación; d) temperatura de calcinación y e) propiedades del molde SBA-15. La primera de ellas (HCl/Ti) determina la estabilidad de la disolución precursora inicial de Ti, debiéndose seleccionar aquella relación que evite una precipitada condensación de las especies de Ti hidrolizadas, antes de poder acceder al interior de los poros del molde. Tanto la concentración de Ti como el volumen de la disolución de impregnación están relacionados con el grado de incorporación final de TiO<sub>2</sub> dentro de la porosidad del molde silíceo. De este modo, cantidades excesivamente bajas se traducirán en una insuficiente incorporación de especies de titanio, mientras que un exceso de precursor de titanio conllevará la aparición de grandes

cantidades de partículas de  $\text{TiO}_2$  generadas fuera del molde. Por otro lado, la temperatura de calcinación determina, entre otros factores, el grado de cristalinidad y estabilidad de la fase de  $\text{TiO}_2$  frente a la posterior etapa de disolución del molde a pH básico. Por último, las propiedades del molde inorgánico (porosidad, grupos superficiales, etc.) son determinantes para lograr una suficiente y homogénea incorporación de las especies precursoras del sólido inorgánico. De este modo, además de la SBA-15 convencional obtenida por calcinación, se estudió otra tratada por microondas, caracterizada por poseer un mayor tamaño de poro y cantidad de grupos hidroxilo. La Tabla 1 recoge las condiciones de síntesis seleccionadas como más favorables para la preparación de  $\text{TiO}_2$  mesoestructurado y nanocristalino.

Tabla 1. Condiciones de síntesis seleccionadas y propiedades texturales del m- $\text{TiO}_2$  obtenido.

[Ti] (M)	HCl/Ti (mol)	$V_{\text{disol}} / \text{SBA-15}$ (ml / g)	$T_{\text{calc}}$ (°C)	SBA-15	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{P}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
0,8	4	4 / 0,4	450	Microondas	241	0,350

La Figura. 1.A muestra la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (77 K) y la distribución BJH (rama de adsorción) del material m- $\text{TiO}_2$  sintetizado bajo las condiciones indicadas en la Tabla 1. La isoterma es tipo IV, según la clasificación IUPAC, típica de materiales mesoporosos. El área BET, volumen de poros y tamaño de poro medio es de  $241 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0,350 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $4,7 \text{ nm}$ , respectivamente. El análisis DRX de alto ángulo (Fig. 1.B) indica que las paredes de dicho material son cristalinas, con la fase anatasa como predominante, si bien aparece una leve difracción correspondiente a la fase rutilo. Por último, la imagen TEM de la Fig. 1.C demuestra que las partículas de m- $\text{TiO}_2$  presentan un alto grado de ordenamiento mesoscópico. De hecho, dichas partículas son una réplica inversa no sólo del ordenamiento poroso, sino también de la morfología típica de las partículas de SBA-15.

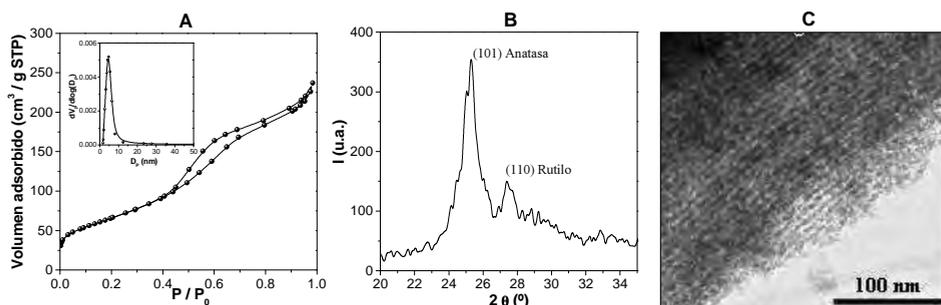


Figura 1. Análisis de la muestra m- $\text{TiO}_2$  sintetizada bajo las condiciones seleccionadas: A) adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (77K); B) DRX de alto ángulo y C) TEM.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comunidad de Madrid y al Ministerio de Educación y Ciencia su financiación a través de los proyectos S-0505/EN/0404 (PHISICO2) y ENE2006-0624, respectivamente.

#### Bibliografía

- [1] T. Valdés-Solis, A.B. Fuertes, *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) 2187.
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.

## **ANÁLISIS TEMPORAL DE PRODUCTOS (TAP-2) EN LA DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO SOBRE Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

*M.P. Lobera<sup>a</sup>, C. Tellez<sup>a\*</sup>, J. Herguido<sup>a</sup>, Y. Schuurman<sup>b</sup>, M. Menéndez<sup>a</sup>*

*<sup>a</sup>Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I<sup>3</sup>A), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, ESPAÑA. e-mail: ctellez@unizar.es*

*<sup>b</sup>Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon- Université Lyon1 - 2 Av. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex FRANCIA.*

### **Introducción**

En los procesos de deshidrogenación catalítica suceden una serie de reacciones competitivas como son la formación de hidrocarburos de cadena corta y la deposición de coque sobre la superficie del catalizador, que provoca la desactivación del catalizador requiriéndose su regeneración. El uso de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ), aplicado a estos procesos aporta entre otras ventajas la posibilidad de regenerar in-situ el catalizador, pudiendo operar en continuo en un único reactor [1]. Por otro lado, la actividad intrínseca y la abundancia de los distintos sitios activos de un catalizador son esenciales en el rendimiento obtenido en las reacciones catalíticas heterogéneas. En este contexto, el análisis temporal de productos o TAP [2] es reconocido como una importante herramienta en la realización de estudios cinéticos transitorios en catálisis heterogénea. En el trabajo que se presenta, se ha estudiado en un reactor TAP-2, la deshidrogenación de propano sobre muestras de Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con distinto grado de coquización; para analizar la relación entre el grado de coquización del catalizador y el tipo de reactor del que proviene la muestra y cómo afecta a su actividad el tipo de coque depositado sobre su superficie.

### **Experimental**

Se han realizado estudios transientes a vacío en un reactor TAP-2 [2]. Se coloca la muestra de catalizador en el micro-reactor entre dos capas de cuarzo y se lanzan pulsos de una mezcla 1:1 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ar,  $m_{\text{cat}} = 20$  mg. Los gases de salida se analizan por un espectrómetro de masas. La intensidad de los pulsos es  $<10^{15}$  moléculas por pulso para asegurar que se tiene flujo Knudsen. Se ha estudiado en el reactor TAP-2 distintas muestras tomadas en un reactor de lecho fluidizado convencional (RLF) a distintos tiempos de operación y muestras de catalizador de el RLFDZ en diferentes condiciones de operación y en distintas posiciones axiales del reactor. Los experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) se realizaron por análisis termogravimétrico en una micro-balanza Mettler-Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>.

### **Discusión y Resultados**

Las muestras tomadas en un RLF a distintos tiempos de operación, presentan para la conversión de propano una energía de activación ( $E_a$ ) similar (71 kJ/mol) pero la constante aparente de reacción ( $k_a'$ ) disminuye bruscamente durante los primeros 10 minutos de reacción pasando a permanecer casi constante para tiempos de operación más elevados (Fig. 1). Esto coincide con las etapas de formación del coque en monocapa y multicapa en la superficie del catalizador [3]. Se tomaron también muestras de catalizador a distintas alturas del RLFDZ (tras la reacción de deshidrogenación en varias condiciones de operación) y se estudiaron mediante

TAP-2. La  $E_a$  obtenida en este caso varía ligeramente con el grado de coquización del catalizador ( $\sim 40$  kJ/mol); siendo diferente a la obtenida para las muestras tomadas en el RLF. A diferencia del RLF, el RLFDZ permite operar de modo continuo, debido a la eliminación del coque depositado en el catalizador, llegando a un equilibrio entre la velocidad de formación de coque durante la deshidrogenación y su combustión, de modo que la actividad del catalizador permanece constante [4].

Se caracterizaron los depósitos de coque mediante análisis TPO. Los estudios de TPO muestran que los catalizadores Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  usados en procesos de deshidrogenación presentan varios picos: un pico a  $370$  °C correspondiente al coque depositado en los sitios metálicos, un pico a temperatura intermedia ( $445$  °C), el cual se asocia con el coque depositado en los centros ácido situados cerca de los sitios metálicos y otro pico a altas temperaturas que es producido por el coque depositado en los centros ácidos del soporte alejados de los sitios metálicos [5]. Así, la derivada de la curva de la pérdida de peso para dos muestras de Pt-Sn-K/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tomadas en un RLF (5 min. de reacción) y en un RLFDZ trabajando en condiciones de operación semejantes ( $T=500$  °C, 50 %  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $W_r/F_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=90$  s kg/mol y en el RLFDZ 5 %  $\text{O}_2$ ), presenta distintos picos: en la muestra del RLF aparece un pico a  $370$  °C y otro pico a altas temperaturas. Sin embargo, en la muestra del RLFDZ el pico a  $370$  °C ha disminuido de forma significativa, aparece un pico a temperatura intermedia ( $445$  °C) y un tercer pico a temperaturas más elevadas.

## Conclusiones

El estudio de las muestras tomadas en un RLFDZ y en un RLF, muestra que en el RLFDZ se produce la regeneración del coque depositado en los sitios metálicos. Esto es consistente con las evidencias experimentales encontradas en los ensayos realizados en TAP para la deshidrogenación de propano con estas mismas muestras. Las diferencias encontradas entre las energías de activación:  $E_a^{\text{RLF}} = 71$  kJ/mol y  $E_a^{\text{RLFDZ}} = 40$  kJ/mol indican que la muestra tomada en el RLFDZ es más activa para la deshidrogenación de propano, probablemente porque no hay coque depositado en los sitios metálicos del catalizador.

## Agradecimientos

A la DGI la financiación del proyecto CTQ2007-63420-PPQ. MP. L. al MEC la beca FPI, BES-2005-10057.

## Referencias

- [1] J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría, *Catal. Today* 100, 181 (2005).
- [2] J.T. Gleaves, G.S. Yablonskii, P. Phanawadee, Y. Schuurman, *Appl. Catal. A* 160, 55 (1997).
- [3] M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez, *Appl. Catal. A* 349, 156 (2008).
- [4] M.P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 9314 (2008).
- [5] P. Praserttham, N. Grisdanurak, W. Yuangsawatdikul, *Chem. Eng. J.* 77, 215 (2000)

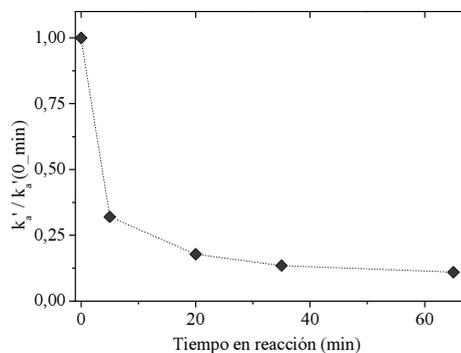


Fig. 1.  $k'_a/k'_a(0\text{-min})$  vs. tiempo en reacción en un RLF.  $T=500$  °C,  $Q=372$   $\text{cm}^3$  (STP)/min,  $W_{\text{CAT}}=10$  g, 50 %  $\text{C}_3\text{H}_8$  (símbolos: datos experimentales, líneas: ayuda visual)

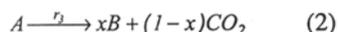
## MODELO CINÉTICO DE LA DETOXIFICACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE CONTAMINANTES ORGANICOS EN AGUAS: OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA DE CONTAMINANTES FENÓLICOS

*A. Santos, A. Romero, P. Yustos, S. Rodríguez<sup>@</sup> y F. Vicente,  
Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense s/N, CP 28040 Madrid  
<sup>@</sup>: srvega@quim.ucm.es*

### Introducción

En la depuración de aguas con contaminantes orgánicos no biodegradables el objetivo es no sólo eliminar carga orgánica sino lograr efluentes que hayan reducido significativamente su toxicidad. Por otra parte, en el tratamiento catalítico de estos contaminantes no se produce la mineralización total y existe una ruta de oxidación compleja. Como ejemplo de la evolución de la composición al progresar la oxidación del contaminante se puede citar la Oxidación Húmeda Catalítica (CWO) de aguas con compuestos de tipo fenólico. Relacionado con la variación de composición se ha encontrado que la toxicidad cambia durante el proceso, apareciendo máximos en la toxicidad con el tiempo. Estos máximos se explican ya que aparecen intermedios iniciales que son de mayor toxicidad que el contaminante de partida<sup>1-3</sup>. Tal es el caso de Hidroquinona, Catecol y Benzoquinona en la CWO de fenol, ó Metilhidroquinona, Metilbenzoquinona y 3-Metilcatecol en la CWO de o-Cresol o 4-Metilcatecol en la CWO de p-Cresol. Por otra parte, los intermedios orgánicos finales de oxidación suelen ser ácidos de cadena corta de poca toxicidad<sup>4</sup>. Para modelar de forma rigurosa la variación de la toxicidad sería necesario disponer de un modelo cinético que permitiera predecir la composición de la mezcla con el tiempo, lo que supondría una tarea analítica y matemática de gran complejidad. Por ello, en este trabajo se propone un modelo cinético de detoxificación que engloba especies y permite predecir de forma simple la variación de toxicidad con el tiempo. Esta aproximación es original y puede aplicarse no sólo a la oxidación húmeda catalítica sino a otras tecnologías de oxidación –catalíticas o no-. También se modela en este trabajo la variación de carga orgánica total con el progreso de la reacción mediante una expresión cinética simplificada.

Para ello se han propuesto, respectivamente, los siguientes esquemas de reacción:



En la ecuación (1), *P* es el contaminante original (o mezcla de ellos), *I* es una especie que agrupa los primeros intermedios de oxidación y *D* una especie que representa los compuestos finales de oxidación. Todas las concentraciones se expresan en mg C/L. En la ecuación (2), *A* corresponde a la fracción de materia orgánica oxidable y *B* a la refractaria. El coeficiente estequiométrico *x* es la fracción de contenido en carbono de *A* que reacciona a especies orgánicas refractarias a la oxidación. Asumiendo cinéticas de primer orden para todas las reacciones del esquema anterior se obtienen las siguientes expresiones integradas de la Toxicidad (medida como Unidades de Toxicidad, UT) [3] y del Carbono Orgánico Total (COT) [4] en función del tiempo (en este caso Masa de catalizador/ Caudal de Líquido,  $\tau=W/Q$ ).

$$\frac{TU}{TU_o} = e^{-k_1\tau} + \frac{EC_{50}(P)}{EC_{50}(I)} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[ e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau} \right] + \frac{EC_{50}(P)}{EC_{50}(D)} \frac{I}{k_2 - k_1} \left[ (k_2 - k_1) + k_1 e^{-k_2\tau} - k_2 e^{-k_1\tau} \right] \quad (3)$$

$$\frac{COT}{COT_o} = 1 - (1 - x) \left[ 1 - e^{-k_3\tau} \right] \quad (4)$$

En estas ecuaciones aparecen las constantes cinéticas,  $k$ , el grado de mineralización máximo,  $(1 - x)$ , y la concentración nominal efectiva del contaminante original,  $EC_{50}(P)$  -dato conocido-, y de las especies agrupadas  $I$  y  $D$ . Estos últimos informan de la toxicidad de los intermedios generados y son los parámetros obtenidos, junto con  $k$  y  $x$  por ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones (3) y (4). Analizando los datos obtenidos en la oxidación húmeda catalítica con carbón activo de fenol, o-Cresol y p-Cresol en un reactor de lecho fijo a 127, 140 y 160°C se han obtenido los valores de los parámetros cinéticos  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ , así como los valores de  $x$  y de  $EC_{50}(I)$  y  $EC_{50}(D)$ , estos últimos resumidos en la Tabla 1. En la Figura 1, se muestran los valores experimentales (símbolos) y los que predice el modelo (línea) de los cocientes  $UT/UT_o$  y  $COT/COT_o$  en función del parámetro  $W/Q$  encontrando que el modelo es capaz de predecir de forma muy razonable los perfiles de toxicidad – con el máximo– y de carga orgánica.

Tabla 1. Valores de  $EC_{50}$  del contaminante original, las especies agrupadas  $I$  (intermedios tóxicos) y fracción de carbono orgánico no mineralizada,  $x$ .

Contaminante	$EC_{50}(P)$ (mgC L <sup>-1</sup> )	$EC_{50}(I)$ (mgC L <sup>-1</sup> )	$EC_{50}(D)$ (mgC L <sup>-1</sup> )	$x$
Fenol	12	0.16	>200	0.311
o-Cresol	21	0.244	>200	0.30
p-Cresol	1	16.4	>200	0.31

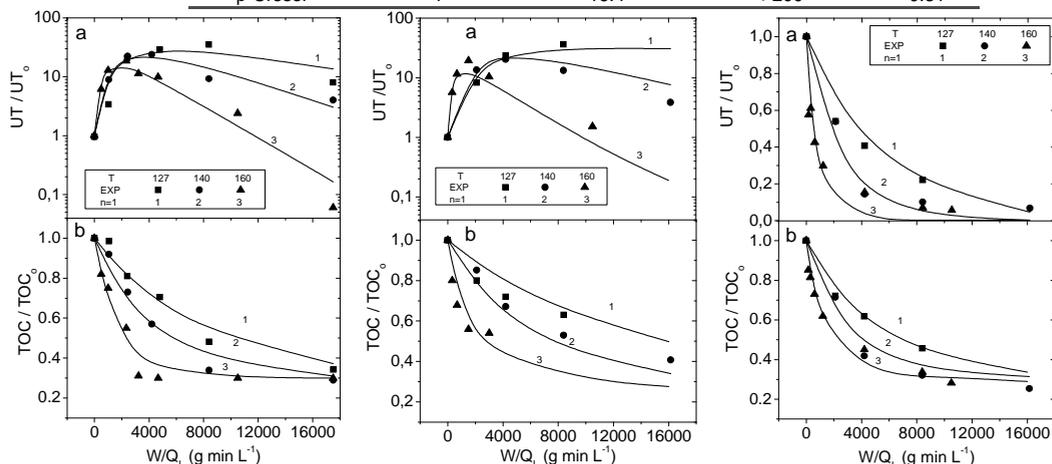


Figura 1. Valores experimentales (símbolos) y predichos (líneas) de los cocientes  $UT/UT_o$  (a) y  $TOC/TOC_o$  (b) en función del parámetro  $W/Q$  en la CWO de fenol (IZQUIERDA), o-Cresol (CENTRO) y p-Cresol (DERECHA). Condiciones de operación:  $T = 127$ -160 °C,  $P_{O_2} = 16$  bar,  $C_{P_0} = 760$  mgC L<sup>-1</sup>.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer la financiación de este trabajo al MICINN y CAM a través de los proyectos CTM2006-00317, CSD2006-00044T y CAM-S-0505/AMB/0395.

#### Referencias

- [1] A. Svenson, P. A. Hynning. *Chemosphere*, 34 (8), 1685 (1997).
- [2] E. B. Azevedo, F. R. de Aquino Neto, M. Dezotti, *Appl. Catal. B: Environ.*, 54, 165 (2004).
- [3] J. A. Zazo, J. A. Casas, C. B. Molina, A. Quintanilla, J. J. Rodríguez, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 7164 (2007).
- [4] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. Garcia-Ochoa, J. A. Casas, J. J. Rodríguez, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (1), 133 (2004).
- [5] A. Santos, P. Yustos, S. Rodríguez, F. Garcia-Ochoa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 8639 (2008).

## MODELADO DE LA FORMACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

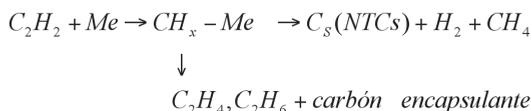
Ana Valera, Eva Romeo, Antonio Monzón.

Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Universidad de Zaragoza, C.P.5009, Zaragoza.

✉: [amonzon@unizar.es](mailto:amonzon@unizar.es)

La descomposición catalítica de hidrocarburos (metano, acetileno, etc.), CCVD, sobre catalizadores basados en metales de transición, principalmente Ni, Fe y Co, es una ruta de gran interés científico para la producción de materiales nanocarbonosos. El mecanismo de formación de los nanotubos de carbono (NTCs) por CCVD incluye las etapas de: *i*) descomposición del hidrocarburo en la superficie metálica, *ii*) difusión del carbón a través de la partícula, *iii*) precipitación del carbón en la interfase soporte-partícula y finalmente, *iv*) crecimiento del NTC. A partir de este mecanismo, hemos desarrollado un modelo cinético de crecimiento de NTCs [1] que incluye también las etapas de desactivación, por formación de carbón encapsulante, y de regeneración mediante la gasificación de este carbón desactivante con el H<sub>2</sub> presente en la atmósfera de reacción. En este trabajo se ha modelado el comportamiento cinético de un reactor de lecho fluidizado durante la descomposición catalítica de acetileno sobre un catalizador de Co(6%)/SiO<sub>2</sub>. En el modelo se ha incluido tanto la formación de NTCs, como de los principales productos gaseosos de la reacción: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. El interés de este trabajo estriba en que la producción de NTCs a gran escala requerirá el desarrollo de reactores industriales de lecho fluidizado dadas sus ventajas frente a otros tipos de reactores [2].

En el modelado se ha considerado flujo pistón para la fase gas y flujo de mezcla perfecta para el catalizador sólido, lo que implica que la actividad del catalizador sea la misma en todos los puntos del reactor. De forma resumida el esquema de las reacciones que se producen durante la descomposición de acetileno en el reactor son:



El craqueo del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> libera átomos de C en la superficie metálica que, si se hidrogenan dan CH<sub>4</sub>, y si difunden forman NTCs. La formación de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> se produce por hidrogenación de las especies CH<sub>x</sub>. La oligomerización de estas especies produce carbón encapsulante que desactiva el catalizador.

Asumiendo una cinética de primer orden para la reacción de descomposición del acetileno, la variación de la conversión se puede calcular a partir del balance de materia:

$$\frac{dX_{C_2H_2}}{d(W/(F_{C_2H_2})_0)} - (-r_{C_2H_2})_0 \cdot a = \frac{dX_{C_2H_2}}{d(W/(F_{C_2H_2})_0)} - k \cdot p_{C_2H_2} \cdot a = 0 \quad (1)$$

$$a = a_s + (1 - a_s) \exp(-\psi_G t); \quad \psi_G = \psi_d + \psi_r; \quad a_s = \psi_r / \psi_G \quad (2)$$

En la ec. 2,  $a$  representa la actividad del catalizador y  $\psi_d$  y  $\psi_r$  son las funciones cinéticas de desactivación y regeneración, respectivamente. El rendimiento,  $Y_i$ , a los distintos gases formados durante la reacción se calcula a partir de la velocidad intrínseca de formación de carbón del catalizador [1], según la expresión:

$$Y_i = k_i \cdot (a_s + \psi_G \cdot \alpha_1 \exp(-\psi_G t) - \psi_S \cdot \alpha_2 \exp(-\psi_S t)) \quad (3)$$

El término  $\psi_S$  representa la velocidad intrínseca de carburización superficial del catalizador y la constante  $k_i$  es la constante cinética de formación de cada uno de los gases.

Este modelo cinético propuesto se ha aplicado satisfactoriamente a los resultados obtenidos en distintas condiciones de operación, incluyendo variación de la temperatura de reacción (650-850 °C) y de la composición de alimentación ( $H_2/C_2H_2=1-4$ ). En la Figura 1 se muestra un ejemplo del ajuste obtenido con el modelo para  $T=700$  °C y  $H_2/C_2H_2=4$ .

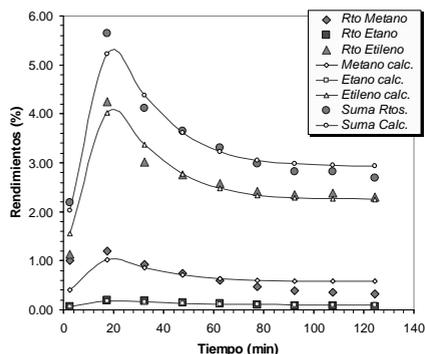


Figura 1. Rendimiento vs. tiempo de los distintos productos gaseosos.  $T^a=700$  °C,  $H_2/C_2H_2=4$

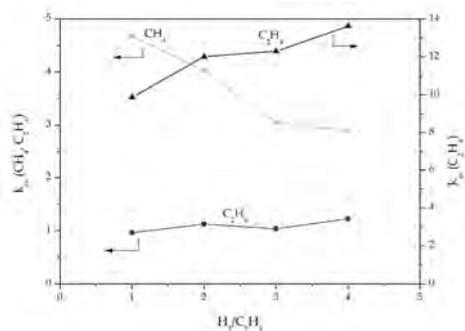


Figura 2. Influencia de la relación  $H_2/C_2H_2$  en las constantes cinéticas observada de formación de los productos gaseosos

En la Figura 2, se muestra la evolución de las constantes cinéticas de formación de  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  y  $C_2H_6$  en función de la relación  $H_2/C_2H_2$ . La formación de metano disminuye al aumentar la concentración de hidrógeno, el cual compite con el  $C_2H_2$  por los centros activos responsables de la formación de  $CH_4$  y CNTs. Por otra parte, la producción de etano y etileno aumenta con la concentración de hidrógeno en la alimentación, ya que se favorece la hidrogenación de las especies intermedias sobre centros de carácter hidrogenante [3]. Los valores estimados de las energías de activación aparentes son: 100.9 kJ/mol para el  $CH_4$ , 129.5 kJ/mol para el  $C_2H_6$  y 70.3 kJ/mol para el  $C_2H_4$ . En concordancia con el mecanismo supuesto, el valor de la energía de activación más elevado corresponde a la formación de metano en los centros hidrogenolíticos donde se produce el craqueo de la molécula de acetileno.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ 2004-03973/PPQ y CTQ 2007-62545/PPQ) por la financiación económica y al INA por la beca predoctoral concedida.

#### Referencias

- [1] M. Pérez-Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *J. Catal.* 224, 197 (2004).
- [2] A. Morançais, B. Caussat, Y. Kihn, Ph. Kalck, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, Ph. Serp, *Carbon* 45, 624 (2007).
- [3] G.A. Somorjai, en *Catalysis Design. Progress and Perspectives: The Building of Catalysts, A Molecular Surface Science Approach*, L.L. Hegedus (Ed.), J. Wiley & Sons., New York, p. 11, 1987.

## HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE DICLOROMETANO. REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR DE Pd/CA

Z. M. de Pedro, L. M. Gómez-Sainero, J.A. Casas, J.J. Rodriguez

Sec. Ing. Química., Fac. Ciencias, UAM. Ctra. de Colmenar km 15. 28049 Madrid.

@ zahara.martinez@uam.es

### Introducción

La hidrodechloración catalítica (HDC) representa una alternativa prometedora a los procesos de combustión habitualmente aplicados para el tratamiento de corrientes contaminadas con compuestos organoclorados. Las ventajas que ofrece esta técnica incluyen las suaves condiciones de presión y temperatura en las que transcurre el proceso, con el consiguiente ahorro de energía, así como la baja toxicidad de los productos de reacción obtenidos (Finocchio *et al.*, 2002).

Los catalizadores basados en Pd han mostrado tradicionalmente una elevada actividad en el tratamiento de gran variedad de compuestos clorados, resultando, además, altamente selectivos hacia los productos completamente dechlorados (Gentsler *et al.*, 2007). A pesar de ello, este tipo de catalizadores experimentan habitualmente una importante desactivación durante la reacción, lo que limita, en gran medida, sus posibilidades de empleo a escala industrial.

Este trabajo se centra en el análisis de las causas que originan la desactivación de un catalizador de Pd soportado sobre carbón activo (Pd/CA) durante la hidrodechloración en fase gas de diclorometano (DCM), uno de los hidrocarburos clorados emitido a la atmósfera en mayores cantidades. Asimismo, se propone un método de regeneración que permite la reutilización del catalizador.

### Procedimiento Experimental

El catalizador de Pd/CA (0,5 wt % Pd) utilizado en este estudio fue suministrado por Engelhard S.r.l. De acuerdo con las especificaciones técnicas de la empresa el catalizador se comercializa tras someterlo a un tratamiento de reducción, a fin de activarlo de cara a su utilización en reacciones de hidrogenación.

Los ensayos de actividad se realizaron en un reactor de lecho fijo (0,64 cm de diámetro interno y 24,5 cm de longitud) conectado en serie a un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (FID). Las condiciones de operación ( $C_{\text{DCM}0} = 1000$  ppmv en  $\text{N}_2$ ,  $W_{\text{cat}} = 0,5$  g,  $T = 250$  °C,  $P = 1$  atm,  $\tau = 1,73$  kg·h·mol<sup>-1</sup> y relación molar  $\text{H}_2/\text{DCM} = 100$ ) se seleccionaron a partir de estudios previos (de Pedro *et al.*, 2006)

Las características físico-químicas del catalizador antes y después de 100 h de reacción fueron analizadas mediante las siguientes técnicas: adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, porosimetría de Hg, espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), espectroscopia electrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

## Resultados y discusión

El estudio realizado evidenció una pérdida de actividad del catalizador Pd/CA durante la HDC de diclorometano, especialmente acusada en las primeras 20 h de reacción (Figura 1). La variación de actividad se reflejó tanto en la disminución de la conversión de DCM como en la selectividad a los diferentes productos de reacción, apreciándose un sensible incremento en la selectividad a  $C_2H_4$ , en detrimento de la correspondiente al resto de compuestos. También se observó un continuo desfase en el balance de carbono.

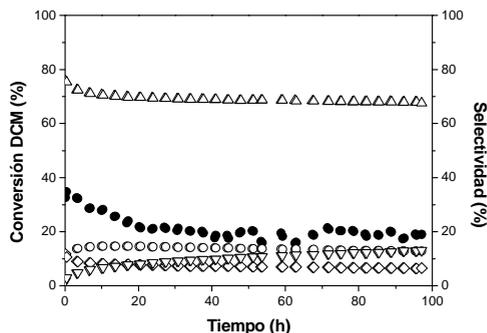


Figura 1.- Evolución de la conversión de DCM (●) y de la selectividad a  $CH_4$  (○),  $CH_3Cl$  (△),  $C_2H_6$  (▲) y  $C_2H_4$  (▾), con el tiempo de uso del catalizador.

Las diversas pruebas de caracterización realizadas mostraron un aumento del contenido en carbono y cloro superficiales tras las 100 h de reacción. Coincidiendo con otros autores (González *et al.*, 2009), dicho aumento se ha relacionado con la formación y deposición de compuestos carbonosos sobre la superficie del catalizador. Asimismo, los análisis por XPS indicaron una variación en la proporción relativa de las especies de Pd presentes en la superficie del catalizador, disminuyendo sensiblemente la relación  $Pd^{n+}/Pd^0$  tras las 100 h de uso. Estas transformaciones están, sin duda, relacionadas con la desactivación del catalizador.

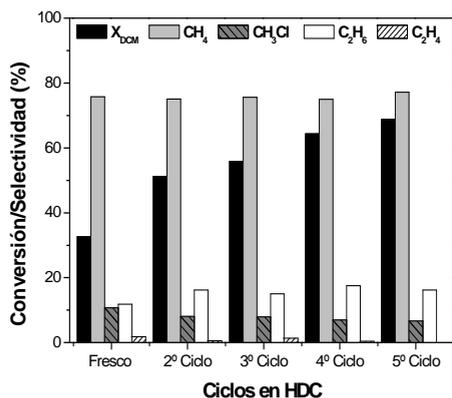


Figura 2.- Actividad del catalizador en los diferentes ciclos tras su regeneración en aire a 250 °C durante 2h.

Para comprobar las hipótesis propuestas se realizaron ciclos sucesivos de reacción y regeneración con aire a 250°C (Figura 2). Este tratamiento no sólo permitió recuperar la actividad del catalizador, lo que podría esperarse por la combustión de los depósitos carbonosos formados durante la reacción, sino que dio lugar a un progresivo aumento de la misma en ciclos sucesivos, manteniéndose prácticamente constante la selectividad a los productos de reacción. Estos resultados parecen indicar que el tratamiento aplicado produce cambios importantes en la fase activa (aumento de la dispersión o variación de la relación  $Pd^{n+}/Pd^0$ ) que explicarían el aumento de la actividad del catalizador.

## Referencias

- [1] E. Finocchio, C. Pistarino, S. Dellepiane, B. Serra, S. Braggio, M. Baldi, G. Busca, *Catal. Today* 75(1-4), 263 (2002).
- [2] A. G. Gentsler, V. I. Simagina, O. V. Netskina, O. V. Komova, S. V. Tsybulya, O. G. Abrosimov, *Kinet. Katal.* 48(1), 60 (2007).
- [3] Z. M. de Pedro; L. M. Gómez-Sainero; E. González-Serrano; J.J. Rodríguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(23), 7760 (2006)
- [4] C. A. González; M. Bartoszek; A. Martín; C. Montes de Correa, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2009). In press

## MECANISMO DE REDUCCIÓN DE COMPUESTOS CARBÓNICOS POR TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO EN AUSENCIA DE BASE

F. Sepúlveda, M. C. Carrión, F. A. Jalón, B. R. Manzano, Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela, 10, 13071 Ciudad Real.  
@: MariaCarmen.Carrion@uclm.es

Los procesos de hidrogenación de grupos carbonilo por transferencia (Figura 1) con isopropanol como disolvente y dador de hidrógeno constituyen una alternativa interesante a la hidrogenación clásica con H<sub>2</sub> especialmente porque implican una mayor simplicidad operacional. Habitualmente es necesaria la presencia de una base fuerte como KOH o K<sup>1</sup>OPr o bien es preciso utilizar hidruros que suelen ser inestables o incluir procesos de activación previos [1].

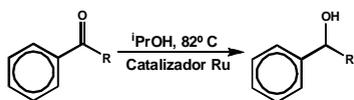


Figura 1. Esquema general reacción de hidrogenación por transferencia de hidrógeno.

En nuestro grupo de investigación hemos desarrollado la síntesis de una familia de complejos organometálicos de Ru(II)-areno con ligandos bispirazolilmetano  $\alpha$ -sustituídos (Figura 2) mediante reacción de [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)] o [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)]<sub>2</sub> con el ligando deseado en MeOH, y adición de NaBPh<sub>4</sub> [2], capaces de llevar a cabo la hidrogenación de grupos carbonilo mediante transferencia de hidrógeno con isopropanol a reflujo (10 ml, 82 °C) utilizando una relación sustrato/catalizador = 1000/1 (2/0.002 mmol) en un multirreactor en atmósfera de nitrógeno. A los tiempos deseados, se han tomado alícuotas del medio de reacción, y se han determinado los rendimientos analizándolas mediante <sup>1</sup>H-RMN. Una descoordinación parcial del ligando nitrogenado permitiría la existencia de un centro básico en las cercanías del centro activo y evitaría la necesidad de una base externa fuerte. Efectivamente, los precatalizadores cloruro no sólo son activos en presencia de base [2] sino también en ausencia de ésta, sin necesidad de realizar un proceso de activación previo.

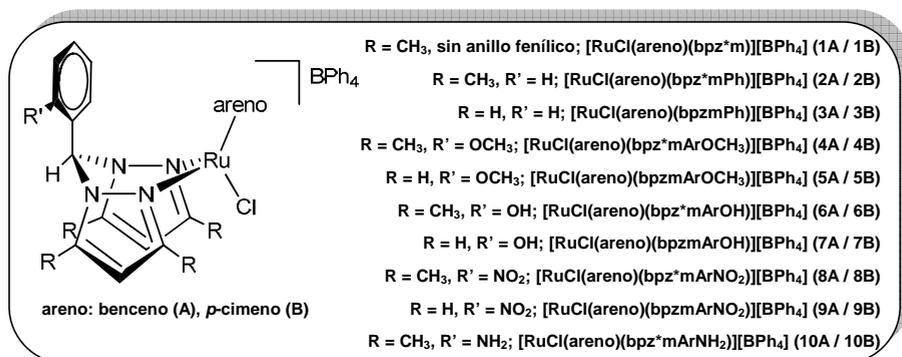


Figura 2. Estructura general de la familia de complejos organometálicos empleados como precatalizadores.

En presencia de base son más activos los derivados con benceno mientras que en ausencia de esta son los derivados con *p*-cimeno, con rendimientos incluso más elevados que cuando la base está presente. La excelente actividad mostrada por los complejos **6B** y **8B** en ausencia de base, ha permitido llevar a cabo no sólo reacciones de hidrogenación de sustratos del tipo

acetofenona o benzofenona, sino de sustancias sensibles al medio básico como aldehídos o la bencilfenilcetona, o sustratos alquílicos como la ciclohexanona. Los resultados obtenidos han permitido evaluar la influencia de diferentes características de los sustratos y de los precatalizadores sobre las actividades obtenidas, destacando las altas conversiones para la hidrogenación de benzaldehído (97 % a las 9 horas), y los pobres resultados en la hidrogenación de ciclohexanona.

Con el fin de obtener información sobre el mecanismo que puede operar en ausencia de base, hemos llevado a cabo una serie de estudios. La adición de una gota de mercurio o de un exceso de areno libre no detiene el proceso lo que permite concluir, por un lado, que el proceso es homogéneo [3] y por otro, que durante el ciclo catalítico no se produce la descoordinación del areno. Se ha comprobado, mediante la inyección de una nueva carga de sustrato, que el catalizador es activo tras 24 horas de reacción. Así mismo, se han realizado estudios cinéticos con el fin de calcular el orden de la reacción (uno con respecto al catalizador) y la magnitud de los parámetros energéticos del complejo activado. Utilizando isopropanol deuterado hemos detectado la existencia de un efecto isotópico, lo que demuestra que en la etapa determinante de la velocidad participa alguna especie derivada de este alcohol.

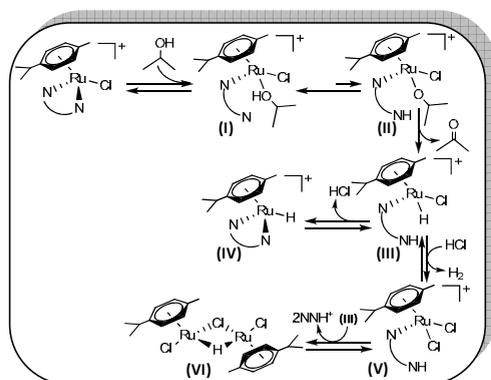


Figura 3. Mecanismo de formación de las especies hidruro activas.

Hemos demostrado que cuando los precatalizadores se tratan con isopropanol a reflujo, tanto en presencia como en ausencia de sustrato, se forman especies hidruro. Creemos que este resultado, para el que no existe un precedente en la bibliografía, permite explicar la actividad de nuestros complejos.

Con toda la información recogida, se ha propuesto el mecanismo de formación de las especies hidruro catalíticamente activas que se presenta en la Figura 3, caracterizado por la descoordinación parcial de un anillo de pirazol del ligando, que puede actuar como base interna. En él, también se muestra una vía de desactivación de los catalizadores, por formación de la especie (VI), detectada en los estudios llevados a cabo. A partir de las especies hidruro (IV), la reacción de reducción por transferencia transcurre a través de un mecanismo clásico de esfera interna [4], donde de nuevo tiene lugar la descoordinación parcial de uno de los anillos de pirazol del ligando.

#### Agradecimientos

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una beca F.P.U., a la Consejería de Ciencia y Tecnología de la JCCM por la financiación (PBI-05-003 y PCI-08-0054), y al MICINN por un Contrato Juan de la Cierva.

#### Referencias

- [1] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris. *Coord. Chem. Rev.* 248, 2201(2004).
- [2] M. C. Carrión, F. A. Jalón, B. R. Manzano, F. Sepúlveda, M. Maestro. *Eur. J. Inorg. Chem.* 25, 3961 (2007).
- [3] a) D. R. Anton, R. H. Crabtree. *Organometallics* 2, 855 (1983). b) P. Foley, R. DiCosimo, G. M. Whitesides. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6713 (1980). c) M. R. Eberhard. *Org. Lett.* 6, 2125 (2004).
- [4] J. S. M. Samec, J-E. Bäckvall, P. G. Anderson, P. Brandt. *Chem. Soc. Rev.* 35, 237 (2006).

## **TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES EMPLEANDO ZEOLITA NaX CON DIFERENTE CONTENIDO METÁLICO**

*M.J. Ramos@, A. Casas, C.M. Fernández, A. Pérez, J.F. Rodríguez. Departamento de Ingeniería Química, Instituto de Tecnología Química y Medioambiental, Universidad de Castilla-La Mancha. Avd. Camilo José Cela s/n, 13071 Ciudad Real*

*@: Maria.Jesus.Ramos@uclm.es*

### **Introducción**

Actualmente, el principal proceso para la síntesis de biodiesel es la transesterificación empleando catalizadores básicos homogéneos. Sin embargo, el uso de la catálisis homogénea presenta ciertos inconvenientes como el uso de grandes cantidades de catalizador que no puede ser recuperado, la producción de corrientes que deben ser tratadas, así como la necesidad de purificar la glicerina para poder ser reutilizada. Estos aspectos juegan un papel primordial en la economía del proceso. El uso de catalizadores heterogéneos está relacionado con el desarrollo de procesos más respetuosos con el medio ambiente así como con la reducción de los costes de producción [1].

El objetivo de esta investigación se centró en la transesterificación de aceite de girasol con metanol en presencia de catalizadores heterogéneos básicos. Estos catalizadores fueron formulados a partir de zeolita X, a la que se incorporan óxidos de metal alcalino. Se estudió la influencia del contenido metálico y se realizaron pruebas de desactivación (leaching) del catalizador.

### **Procedimiento experimental**

a) **Preparación de los catalizadores:** en primer lugar la zeolita fue calcinada a 500 °C durante 10 horas (4°C/min). Los catalizadores fueron impregnados con una disolución acuosa de acetato de sodio, adquiriendo 0,3, 1, 3 y 5 excesos de sodio por celda (0,4, 1,4, 4,2 y 6,9 %, respectivamente). Las muestras fueron identificadas como NaX y un número indicando los excesos de sodio. La letra B hace referencia a la zeolita aglomerada.

b) **Condiciones de reacción:** tiempo de reacción, 7 h; presión atmosférica; peso de catalizador, 10 % con respecto al peso de inicial de aceite (aceite de girasol); relación molar metanol a aceite, 6; temperatura, 60 °C; velocidad de agitación, 500 rpm.

### **Resultados y discusión**

En la Tabla 1 se muestra la caracterización de los catalizadores empleados así como el contenido en ésteres metílicos según la norma UNE-EN 14103. Se observa como el catalizador sin contenido metálico (NaX) no mostró apenas conversión a ésteres metílicos. Esta conversión aumentó con el contenido metálico hasta llegar a 96,5 % para un contenido de 6,9 % en sodio (5NaX).

En la Figura 1 se muestra la evolución del contenido en ésteres con la basicidad fuerte. Se observa como a partir de un 4,2 % de contenido metálico, la concentración en ésteres metílicos apenas varía. Las zeolitas, como catalizadores, adquieren propiedades básicas cuando cationes de metales alcalinos compensan la carga negativa de su estructura [2]. La presencia de estos

cationes alcalinos aumenta la densidad electrónica de los oxígenos de la estructura, actuando como centros básicos. La calcinación final descompone los componentes ocluidos creando así los óxidos de metal alcalinos [3]. Estos nuevos centros creados tienen carácter de base de Lewis y están directamente relacionados con la conversión de los triglicéridos en ésteres metílicos. Se observó también (Tabla 1) que al aumentar el contenido metálico disminuyó el área superficial y el volumen de poro.

Tabla 1. Caracterización de los materiales empleados y ésteres metílicos obtenidos en la transesterificación

Catalizador	Area BET, m <sup>2</sup> /g	Volumen Poro, cm <sup>3</sup> /g	Basicidad Fuerte (700 °C), μmol CO <sub>2</sub> /g	Ésteres Metílicos, 7 horas UNE-EN 14103, p/p % <sup>b</sup>
NaX	711	0,29	1	1,3
0.3NaX	654	0,28	8	5,3
1NaX	540	0,24	97	38,4
3NaX	186	0,10	260	95,1
5NaX	103	0,08	423	96,5

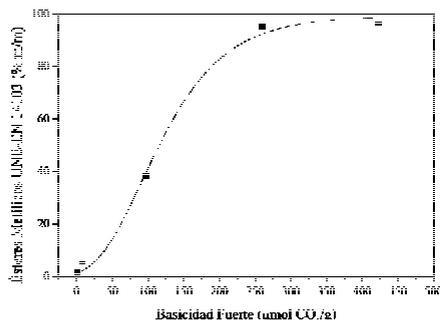


Figura 1.- Ésteres metílicos frente a basicidad fuerte

Uno de los grandes inconvenientes de la catálisis homogénea es que el catalizador no puede ser reutilizado. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos pueden ser reutilizados durante varios ciclos. Por este motivo, se llevó a cabo un test para estudiar la posible desactivación del catalizador 3NaX, reutilizándolo durante 3 ciclos. La conversión a ésteres metílicos para el primer ciclo fue de 95,1 % mientras que la conversión para el segundo ciclo, descendió bruscamente hasta un valor del 1 %.

Para analizar este descenso tan brusco de la actividad el catalizador, antes de ser reutilizado, fue lavado con metanol para eliminar posibles restos de glicerina que estuvieran bloqueando los centros activos. Tras el lavado, el catalizador era secado a 70 °C. Este proceso mejoró la conversión obtenida en el segundo ciclo de utilización, siendo ésta de 30,3 % (contenido en ésteres metílicos). Finalmente, con el fin de comprobar la posible presencia de especies activas homogéneas debido a la lixiviación de los centros metálicos por el metanol, se puso en contacto el catalizador fresco 3NaX con este disolvente durante 7 horas. Finalizado este periodo, la disolución metanólica homogénea que contiene las especies activas, se puso en contacto con el aceite vegetal manteniendo la relación molar indicada en el procedimiento experimental. Se midió el contenido en ésteres metílicos tras 7 horas de reacción, siendo éste de 97 % [4].

## Referencias

- [1] H. Kim, B. Kang, M. Kim, Y. Park, D. Kim, J. Lee, K. Lee, *Catal. Today* 93-95, 315 (2004).
- [2] D. Barthomeuf, *Catal. Rev.* 38(4), 521 (1996).
- [3] R.J. Davis, *J. Catal.* 216, 396 (2003).
- [4] M.J. Ramos, A. Casas, L. Rodríguez, R. Romero, Á. Pérez. *Appl. Catal. A: Gen.* 346, 79 (2008).

## DESACTIVACIÓN DE UN CATALIZADOR DE Pt EN LA OBTENCIÓN DE H<sub>2</sub> POR OXIDACIÓN PARCIAL DE ETANOL

R. Olivera Fraile, V. Cortés Corberán\*, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049 Madrid @: [vcortes@icp.csic.es](mailto:vcortes@icp.csic.es)

### Introducción

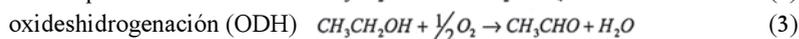
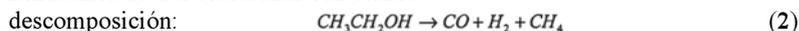
La obtención de H<sub>2</sub> mediante oxidación parcial de etanol (OPE):  $CH_3CH_2OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 3H_2 + 2CO_2$  (1), es un proceso exotérmico muy interesante por el uso de una materia prima potencialmente renovable y por no presentar las limitaciones termodinámicas del reformado con vapor (endotérmico). La desactivación del catalizador es un problema importante, que se podrá minimizar conociendo los procesos que la causan y la forma de reactivarlo. En este trabajo se analiza el proceso de desactivación de un catalizador de Pt/Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> en la OPE, y el efecto de diferentes tratamientos de regeneración para la recuperación de su actividad.

### Experimental

El catalizador de Pt (1,9 % wt) se prepara impregnando con una disolución etanólica de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O un soporte nanoparticulado de Ce<sub>0,25</sub>Zr<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub> (MEL), seguido de secado a 90° C y calcinación a 400° C (2 h con 50 ml / min aire sintético). Los ensayos en la OPE se realizan a presión atmosférica en un reactor de cuarzo, con 0,5 g de catalizador diluido en SiC (1/3 v/v) y alimentación (0,28 mol/h) de composición molar EtOH:O<sub>2</sub>:He = 8:4:88. Reactantes y productos se analizan mediante CG en línea. El rendimiento a compuestos carbonados se calcula en base a los átomos de carbono del EtOH alimentado, y el de H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, en base a los átomos de hidrógeno del mismo. En todos los ensayos los balances de C son de 100 ± 4 %. El catalizador se activa "in situ" con 30 ml/min de H<sub>2</sub> a 500° C, durante 1 h. Cada serie de ensayos de OPE se comienza por la temperatura más baja (T<sub>R</sub>) y tras mantenerla 30 min. se realizan análisis cromatográficos (al menos 2 por cada T<sub>R</sub>). Si dentro del margen de error experimental, no hay diferencias, se considera que el catalizador no se ha desactivado, se eleva la T<sub>R</sub> en el reactor y se repite el procedimiento.

### Resultados

Para T<sub>R</sub> <350° C, no se observa desactivación. En este intervalo, al aumentar T<sub>R</sub> aumentan la conversión y los rendimientos a los productos principales, que son: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y acetaldehído. Los rendimientos de los 3 primeros varían en paralelo. Esto indica la presencia simultánea de tres reacciones con etanol:



Sin embargo, a T<sub>R</sub> =350° C, la conversión de etanol cae del 71 al 35%, en tan solo 30 min. (fig. 1, izq.). Esta desactivación afecta tanto a la conversión, como a la distribución de productos: los rendimientos de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO caen bruscamente, el de CO<sub>2</sub> cae menos, el de acetaldehído aumenta, y el del H<sub>2</sub>O apenas varía. Esto significa que se desactiva la vía (2), y algo menos la (4), favoreciendo la (3). Comparando los resultados del catalizador desactivado a 325°C, con los

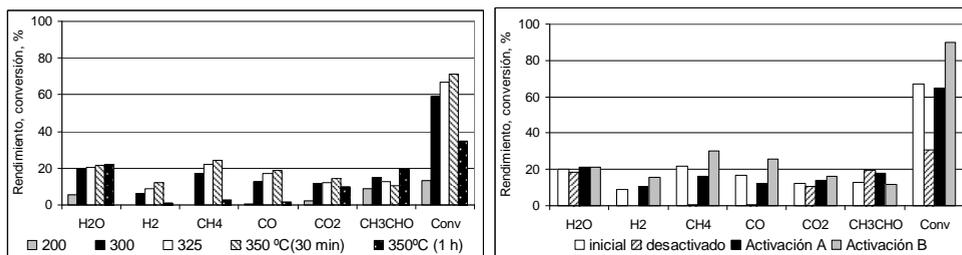


Figura 1. Conversión de etanol y rendimiento a productos en la OPE sobre catalizador  $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  en función de  $T_R$  (izq.), y a  $T_R=325^\circ\text{C}$ , en función de la historia de la muestra (der.).

de la muestra fresca a esa  $T_R$  (fig. 1 der.) se observa la misma tendencia: caída de la conversión y ausencia de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  o  $\text{CO}$ , confirmando la desactivación de la vía (2), y el aumento de la (3).

Se han ensayado dos métodos de reactivación: (A): reoxidación a  $450^\circ\text{C}$  con  $0,28\text{ mol/h}$  4% mol  $\text{O}_2$  en He, 1 h; y (B): el mismo proceso (A) seguido de reducción a  $500^\circ\text{C}$  con  $30\text{ ml/min}$   $\text{H}_2$ , 1 h (Fig. 1 der.). Tras la desactivación a  $350^\circ\text{C}$ , el método A recupera prácticamente la conversión y el rendimiento a productos a sus valores iniciales. Esta recuperación parece indicar que la desactivación se produce por depósito de residuos carbonosos en la superficie catalítica, los cuales son quemados durante la reactivación. La presencia de eteno entre los productos de reacción a altas temperaturas ( $>450^\circ\text{C}$ ) [1] podría confirmar la presencia de precursores de coque a bajas temperaturas, donde no se desorbe el intermedio olefínico, si bien no es descartable su formación por la reacción de Boudouart:  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  (5).

Tras desactivar el catalizador de nuevo a  $350^\circ\text{C}$ , la reactivación por el método B (es decir, oxidación seguida de reducción), permite alcanzar valores de conversión (90 %) y rendimientos de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$  mucho mayores que los inicialmente obtenidos con muestra fresca y con la reactivada solamente con el método A, y uno ligeramente menor para el acetaldehído, mientras los de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  no varían en función del método de activación. Si el método A limpia la superficie catalítica, el efecto de la reducción subsiguiente en el método B sólo puede ser modificar el estado de oxidación del Pt. Esto implica que el estado más reducido del Pt ( $\text{Pt}^0$ ) es el que favorece la vía (2), mientras que la vía (3) es más favorecida por un estado parcialmente oxidado del Pt ( $\text{Pt}^{\delta+}$ ), lo que explicaría el aumento de ésta al caer la primera. Cabe señalar que el ensayo inicial a  $325^\circ\text{C}$  se realizó tras ensayos a temperaturas inferiores en presencia de  $\text{O}_2$ , lo que podría haber iniciado la oxidación del Pt en pequeña extensión. El ensayo a  $325^\circ\text{C}$  inmediato tras la regeneración B se habría efectuado en un estado más reducido del Pt que el anterior. Esta interpretación es coherente con resultados previos sobre este catalizadora  $T_R > 400^\circ\text{C}$  en los que la formación de  $\text{H}_2$  se detectaba sólo tras el agotamiento del  $\text{O}_2$  alimentado [1].

## Conclusiones.

En la OPE sobre  $\text{Pt/Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  se producen tres reacciones paralelas: descomposición, ODH y combustión, de las que sólo la primera produce  $\text{H}_2$ . La evolución de las mismas durante la desactivación del catalizador, que se produce principalmente por depósito de coque, y su regeneración, mediante oxidación sola o seguida de reducción, parecen indicar que cada vía es catalizada por un estado de oxidación distinto del Pt, siendo el más reducido el que favorece la obtención de  $\text{H}_2$ . La investigación curso con catalizadores de Pt busca analizar la influencia del estado de oxidación del metal en la distribución de productos en la OPE.

## Referencias

[1] R Olivera Fraile, V Cortés Corberán. Sometido a EUROPACAT 2009

## **SISTEMAS CuO/CeO<sub>2</sub> PARA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO EN CORRIENTES RICAS DE H<sub>2</sub>: EFECTOS DE DESACTIVACIÓN POR INCORPORACIÓN DE H<sub>2</sub>O Y CO<sub>2</sub>**

*D. Gamarra\*, A. Hornés, A. Martínez-Arias. Instituto de Catálisis y Petrolequímica (CSIC). C/ Marie Curie 2, 28049, Madrid. E-mail Autor: dgamarra@icp.csic.es*

### **Introducción**

La obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos mediante procesos de reformado y reacción de desplazamiento del gas de agua es uno de los métodos más eficientes para la producción de dicho combustible. Sin embargo, con objeto de poder emplear este hidrógeno en pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) que operen a baja temperatura, es necesario eliminar casi completamente el CO presente en el efluente tras dichos procesos (composición típica: 45-75% vol. H<sub>2</sub>, 15-25% vol. CO<sub>2</sub>, 0.5-2% vol. CO, una pequeña cantidad de H<sub>2</sub>O [1]), debido a que produce el envenenamiento de los ánodos de la pila. La oxidación preferencial de CO (CO-PROX) se considera uno de los métodos más efectivos y económicos para la eliminación del CO hasta límites aceptables (por debajo de aprox. 100 ppm) [1]. En este proceso, las formulaciones basadas en la estrecha interacción entre CuO y CeO<sub>2</sub> han mostrado características prometedoras, siendo además muy interesantes desde un punto de vista económico respecto a otros sistemas basados en Pt y Au [1]. Sin embargo, no se ha profundizado demasiado en la desactivación en presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la mezcla gaseosa para este tipo de catalizadores. En este sentido, el presente trabajo pretende estudiar las causas que conllevan a la desactivación de estos sistemas en presencia de dichos componentes.

### **Experimental**

Para este estudio se ha empleado un sistema con 1%Cu p/p soportado sobre CeO<sub>2</sub>, denominado 1Cu/CeO<sub>2</sub>, cuyos detalles de síntesis y caracterización han sido presentados en trabajos previos [2,3]. El análisis de los fenómenos producidos en la superficie del catalizador en condiciones de reacción se ha llevado a cabo mediante ensayos Operando-DRIFTS empleando un FTIR equipado con una celda de alta temperatura Harrick. La evolución de los gases involucrados en condiciones de reacción se registró mediante espectrometría de masas acoplada en serie. Dichos ensayos, acorde con la bibliografía científica, fueron realizados bajo mezclas gaseosas de composición: 50%H<sub>2</sub> + 1.25%O<sub>2</sub> + 1%CO y + 15%CO<sub>2</sub> o + 10%H<sub>2</sub>O (balance en He y % en vol.) [1], y se empleó una relación caudal gaseoso/masa catalizador de 1000cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>. Los experimentos se desarrollaron desde 303 a 523 K y estabilizando el sistema cada 20 K para el registro de los espectros y la evolución de los gases.

### **Resultados y Discusión**

Los resultados obtenidos revelan diferencias en función de la composición de la corriente a tratar y la temperatura del ensayo. El gráfico izq. de la figura 1 muestra la comparación de la conversión de CO al incorporar CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O a la mezcla gaseosa. Se observa cómo la presencia de estos componentes induce una fuerte disminución de la oxidación de CO en todo el intervalo de temperaturas, siendo más acusada entre 303 y 373 K en la reacción en presencia de H<sub>2</sub>O. No obstante, se observa una recuperación más apreciable en la oxidación de CO por encima de 373

K cuando se incorpora H<sub>2</sub>O a la mezcla de reacción. Además, al comparar los gráficos de la figura 1 se observa una correlación entre la mayor actividad en la oxidación de CO y la mayor intensidad para la banda asignada a especies CO-Cu<sup>+</sup> (presente en los espectros adquiridos en los ensayos DRIFTS) en función de la mezcla de reacción empleada. En este sentido, estudios previos demostraron la relación existente entre la mayor intensidad de las especies CO-Cu<sup>+</sup> y la mayor actividad ante la oxidación de CO en catalizadores de cobre y cerio, relacionando estos aumentos con la mayor facilidad de los sistemas para generar estados reducidos del cobre (Cu<sup>+</sup>) en zonas interfaciales, es decir, con sus propiedades redox [2,3]. De este modo, los resultados expuestos parecen indicar que la incorporación de CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O afecta a los procesos redox que tienen lugar en la interfase durante la oxidación de CO. Cabe mencionar que la disminución en intensidad de la banda asignada al CO-Cu<sup>+</sup> al aumentar la temperatura es debida a la inestabilidad térmica de dicha especie [4].

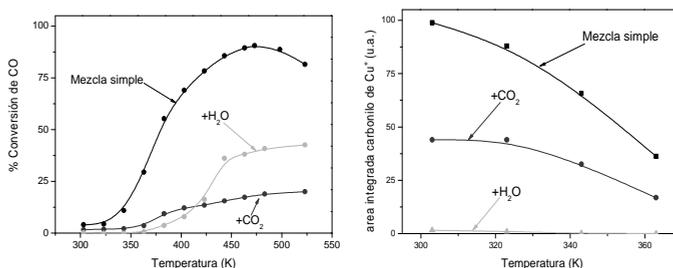


Figura 1. Gráfico izq. % Conversión de CO. Gráfico derch. Evolución de la banda asignada a CO-Cu<sup>+</sup>. Evoluciones para las diferentes mezclas de reacción: línea negra = CO:H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>, línea roja = CO:H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> y línea verde = CO:H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O.

Por otro lado, a partir del análisis comparativo entre los espectros obtenidos a lo largo de los ensayos DRIFTS (no mostrados) al incorporar CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O a la mezcla de reacción, respecto a los espectros obtenidos en el ensayo sólo con CO:H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>, parece que la formación de una mayor cantidad de especies carbonato en zonas interfaciales podrían bloquear la quimisorción de CO sobre los centros activos al incorporar CO<sub>2</sub> a la mezcla de reacción. Sin embargo, para el ensayo con H<sub>2</sub>O, parecen existir efectos de bloqueo por parte de agua fisorbida en la superficie del catalizador que impide el acceso de los gases a los centros activos a bajas temperaturas, de acuerdo con el aumento de conversión de CO mostrado en la figura 1 por encima de 373 K. A este hecho se suma cierta inhibición de los procesos redox por la presencia de una elevada hidroxilación superficial. Estos efectos están de acuerdo con la ralentización en los procesos redox involucrados en la oxidación de CO y con la presencia de estados reducidos del cobre (Cu<sup>+</sup>) tal y como se ha expuesto anteriormente y en un trabajo previo [5]

#### Referencias

- [1] Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Papadopoulou, Ch., Batista, J., Hocevar, S., Matralis, H.K., *Catalysis Today*, 75, 157 (2002).
- [2] D. Gamarra, G. Munuera, A. B. Hungria, M. Fernández-García, J. C. Conesa, P. A. Midgley, X. Q. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez y A. Martínez-Arias; *J. Phys. Chem. C*, 111, 11026 (2007).
- [3] D. Gamarra, A. Hornés, Zs. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, A. Martínez-Arias. *J. Power Sour.* 169 (2007) 110.
- [4] A. Martínez-Arias, M Fernández-García, O. Gálvez, J. M. Coronado, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, G. Munuera, *J. Catal.* 195 (2000) 207.
- [5] D. Gamarra, A. Martínez-Arias. *J. Catal.* 263 (2009) 189.

## ESTUDIO POR RMN DE SÓLIDOS DE LA REACCIÓN DE TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN DE ACETOFENONA OXIMA

*I. Lezcano-González, A. B. Fernández, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma*  
*Instituto Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia*  
*@: tblasco@itq.upv.es*

### Introducción

La reacción de transposición de Beckmann de oximas en amidas ha sido ampliamente estudiada durante años por su destacado interés a nivel industrial, siendo una de sus principales aplicaciones la transformación de ciclohexanona oxima en  $\epsilon$ -caprolactama, precursor para la fabricación del Nylon-6 [1]. El proceso clásico de síntesis emplea ácido sulfúrico como catalizador, por lo que se han realizado numerosas investigaciones para desarrollar un catalizador sólido que lo sustituya [2].

La reacción de transposición de Beckmann también se ha aplicado a la acetofenona oxima para la síntesis de acetanilida, amida de interés industrial en la síntesis de productos farmacéuticos y polímeros, así como aditivo del peróxido de hidrógeno. No obstante, solamente existen unas pocas publicaciones sobre la reacción de transposición utilizando catalizadores sólidos, la mayoría de ellas en fase líquida [3].

Así, en este trabajo se ha empleado la RMN de sólidos 'in situ', combinada con cálculos teóricos, para investigar el mecanismo de reacción de la transposición de Beckmann de acetofenona oxima. Para ello, se utilizarán como catalizadores zeolitas con centros activos de diferente naturaleza: una con centros ácidos Brønsted (H-Beta) y otra puramente silícea (Silicalita-N), con silanoles nests.

### Procedimiento experimental

La zeolita Silicalita-N se sintetizó siguiendo el método descrito en la referencia [4]. La zeolita H-Beta, CP811 P. Q. Industries, posee una relación Si/Al = 12.5. Tras la evacuación de los catalizadores a 400°C, se mezclaron 300 mg de zeolita deshidratada con 15 mg de oxima marcada en  $^{15}\text{N}$  (85%; Cambridge Isotope Laboratories). Los espectros de RMN de sólidos se adquirieron utilizando el experimento de polarización cruzada (CP)  $^1\text{H}/^{15}\text{N}$  en un equipo Bruker AV 400.

### Resultados y discusión

La figura 1.A muestra los espectros de RMN de polarización cruzada  $^1\text{H}/^{15}\text{N}$  de la  $^{15}\text{N}$ -acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita H-Beta. A temperatura ambiente (Fig. 1.A.a), el espectro de la  $^{15}\text{N}$ -acetofenona oxima muestra una señal ancha a -148.5 ppm, característica de la oxima protonada en el átomo de nitrógeno [4-5]. Tras el tratamiento térmico a 473 K (Fig. 1.A.b), la señal de la oxima desaparece, apareciendo nuevas resonancias en el rango típico de las amidas: una a -230 ppm y otra, más débil, a -245 ppm, atribuidas a  $^{15}\text{N}$ -acetanilida y  $^{15}\text{N}$ -metil benzamida (NMB), respectivamente, interaccionando con los centros del catalizador a través de puentes de hidrógeno [6]. Además de estas dos señales, el espectro a 473 K muestra otras poco intensas a -330 y -360 ppm, características de la  $^{15}\text{N}$ -anilina y la  $^{15}\text{N}$ -metilamina. Estas aminas se forman por la hidrólisis de la acetanilida y de la NMB, probablemente por la presencia de trazas de agua en el medio de reacción [6].

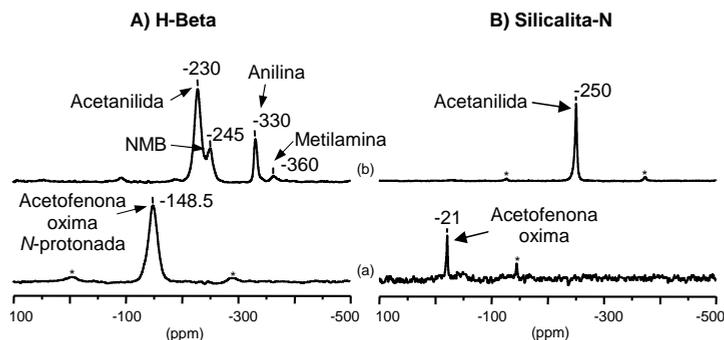


Figura 1. Espectros de polarización cruzada  $^1\text{H}/^{15}\text{N}$  de la  $^{15}\text{N}$ -acetofenona oxima adsorbida sobre las zeolitas H-Beta (A) y Silicalita-N (B): a) temperatura ambiente y b) tras el tratamiento a 473 K durante 1h.

La figura 1.B muestra los espectros de RMN de polarización cruzada  $^1\text{H}/^{15}\text{N}$  de la  $^{15}\text{N}$ -acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Silicalita-N. El espectro registrado a temperatura ambiente (Fig. 1.B.a) muestra una señal fina a -21 ppm de la oxima libre, y otra más ancha y débil a -48 ppm, característica de la oxima interaccionando a través de puentes de hidrógeno con los grupos silanoles del catalizador [5-6]. El espectro obtenido tras el calentamiento a 473 K (Fig. 1.B.b), muestra una única señal de acetanilida a -250 ppm, indicando que la reacción se completa a esta temperatura y que la NMB no se forma sobre zeolitas puramente síliceas [6]. Aunque la posición de este pico es muy cercana a la de la NMB sobre H-Beta, los desplazamientos químicos calculados teóricamente para las dos amidas interaccionando con grupos silanoles (no se muestra) permiten asignar esta señal a la acetanilida [6].

## Conclusiones

Los centros ácidos Brønsted de la zeolita H-Beta protonan la acetofenona oxima en el átomo de nitrógeno, dando como productos de transposición la acetanilida y como minoritario NMB. En zeolitas puramente síliceas la oxima interacciona con los grupos silanoles a través de puentes de hidrógeno, formándose únicamente acetanilida como producto de la transposición. Las amidas interaccionan por puentes de hidrógeno con los centros activos de los catalizadores H-Beta y Silicalita-N. La presencia de agua residual en el medio de reacción hidroliza la acetanilida y la NMB.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la CICYT (MAT2006-14274-C02-01 y CTQ2006-09358) por su financiación. I. Lezcano-González agradece a la UPV la concesión de una beca predoctoral FPI-UPV.

## Referencias

- [1] H. Sato, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **39**, 395 (1997).
- [2] H. Ichihashi, M. Ishida, A. Shiga, M. Kitamura, T. Suzuki, K. Suenobu, K. Sugita, *Catal. Surv. Asia*, **7**, 261 (2003).
- [3] M. A. Cambor, A. Corma, H. García, V. Semmer-Herlédan, S. Valencia, *J. Catal.*, **177**, 267 (1998).
- [4] A. B. Fernández, I. Lezcano-González, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma, *J. Catal.*, **249**, 116 (2007).
- [5] A. B. Fernández, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2370 (2005).
- [6] A. B. Fernández, I. Lezcano-González, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *in press*.

## ESTUDIOS DE DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR EN REACCIONES DE REVALORIZACIÓN DEL GLICEROL

M. D. González, T. Sánchez, P. Salagre, Y. Cesteros. *Universitat Rovira i Virgili, C/Marcel·lí Domingo s/n 43007 Tarragona España. @: mdolores.gonzalez@urv.cat*

La glicerina tiene un gran número de aplicaciones, incluyendo su uso en cosméticos, productos farmacéuticos y en la industria alimentaria [1]. En la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales con metanol, se obtiene como subproducto la glicerina. Así, por cada 3 moles de biodiesel fabricados se produce 1 mol de glicerol. Actualmente existe un gran interés en la obtención de combustibles a partir de biocomponentes generando así una gran cantidad de glicerina. Esto resulta en una disminución del precio de la glicerina conforme va aumentando la construcción de plantas de biodiesel. Por lo tanto es necesario transformar el glicerol en productos de alto valor añadido [1-2]. Entre las posibles transformaciones interesantes de la glicerina se encuentra la eterificación con alcoholes (metanol o etanol) o alquenos (isobuteno) para la obtención de compuestos oxigenados (h-GTBes) de uso en combustibles o disolventes (Fig. 1) o la transformación de la glicerina mediante hidrogenólisis catalítica para la obtención

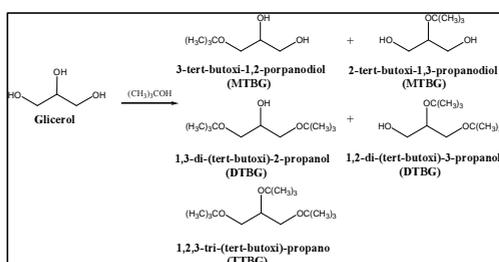


Figura 1. Eterificación de glicerol con t-butanol

de glicoles como 1,2-propanodiol (1,2-PDO) y 1,3-propanodiol (1,3-PDO) (Fig. 2) para su posterior uso como anticongelantes y en la obtención de polímeros.

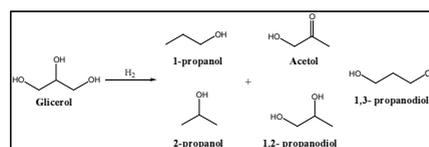


Figura 2. Hidrogenólisis de glicerol

En la eterificación de glicerol se han probado como catalizadores principalmente resinas de intercambio iónico de fuerte acidez y dos H-zeolitas comerciales obteniéndose mejores resultados con las resinas [3]. En la hidrogenólisis, los metales nobles soportados como Ru, Rh y Pt son activos, sin embargo promueven la ruptura de enlaces C-C mientras que los catalizadores soportados de Cu han demostrado una mayor selectividad en la producción del 1,2-PDO [4]. Estudios previos llevados a cabo en nuestro laboratorio en ambas reacciones han mostrado problemas de desactivación en los catalizadores trabajados, por lo que se propone estudiar su desactivación utilizando en el caso de la eterificación una zeolita beta comercial y modificada, y en el caso de la hidrogenólisis catalizadores de cobre soportados en hectoritas mesoporosas.

A partir de Na-β-zeolita comercial (Zeochem, Si/Al= 20), NaB, se han obtenido dos catalizadores: HM, mediante intercambio de NaB con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1M a 373 K y posterior calcinación a 813 K, y DSHB mediante desilicación de NaB con NaOH 0.4M a 373 K, posterior intercambio con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1M a 373 K, y calcinación a 813 K. Estos 3 catalizadores se han utilizado en la reacción de eterificación de glicerol con t-butanol en autoclave bajo N<sub>2</sub> a 1 atm, 348 K a 1, 6, 24 y 48 h. Por otra parte, se sintetizó una hectorita a partir de Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, MgCl<sub>2</sub> y LiF, que fue envejecida en microondas a 453 K, y posteriormente tratada con una disolución de dialquil dimetil amonio cuaternario a 353 K seguida de calcinación 973 K (H1). El catalizador Cu-H1 se obtuvo mediante intercambio catiónico y se probó en la reacción de hidrogenólisis de glicerol en autoclave a 473 K, 20 y 60 bar de H<sub>2</sub>, 1000 rpm y 80% wt de glicerol durante 24 h.

En la reacción de eterificación de glicerol observamos que los catalizadores presentan desactivación desde la primera hora de reacción, especialmente el catalizador DSHB (Fig. 3a). Esta desactivación podría ser debida a la retención de reactivos y productos en los poros de la zeolita teniendo en cuenta la clara disminución de área BET detectada después de 24 horas de reacción para todos los catalizadores. Una posterior extracción del catalizador con etanol confirmó la presencia de glicerol y mono-éter produciéndose una recuperación significativa en el área superficial de los catalizadores. Respecto a la selectividad, el producto mayoritario es el mono-éter que disminuye ligeramente con el tiempo a un aumento en la selectividad a di-éteres (Fig. 3b). Cabe destacar la formación del tri-éter a 24-48 h para las muestras NaB (4%), HB (5 %) y DSHB (26%) que no han observado otros autores utilizando H-Beta comercial [3].

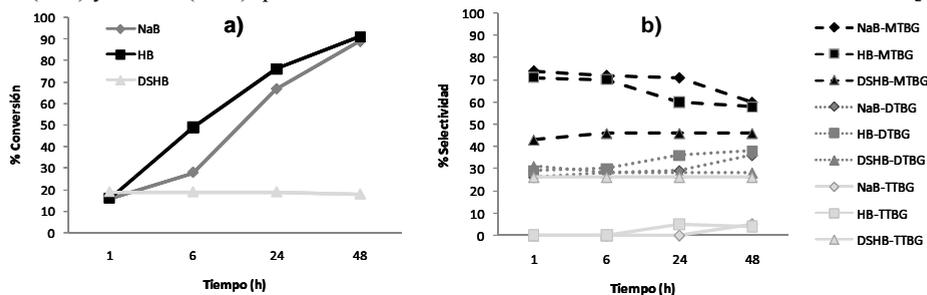


Figura 3.- a) Conversiones y b) selectividades de la reacción de eterificación de glicerol con t-butanol. (MTBG)= glicerol mono-tert-butil éter, (DTBG)= glicerol di-tert-butil éter, (TTBG)= glicerol tri-tert-butil éter.

En los resultados de hidrogenólisis de glicerol también se observa desactivación del catalizador (Fig. 4a). Inicialmente, en su fase más activa, el catalizador presenta una mayor selectividad hacia 1-propanol y 2-propanol (Fig. 4b). Sin embargo, esta actividad disminuye con el tiempo formándose 1,2-propanodiol lo que implica que la parcial desactivación del catalizador favorece la formación de este producto. Después de la reacción se realizó una extracción al catalizador con etanol, comprobándose la presencia de productos y reactivos adheridos al catalizador.

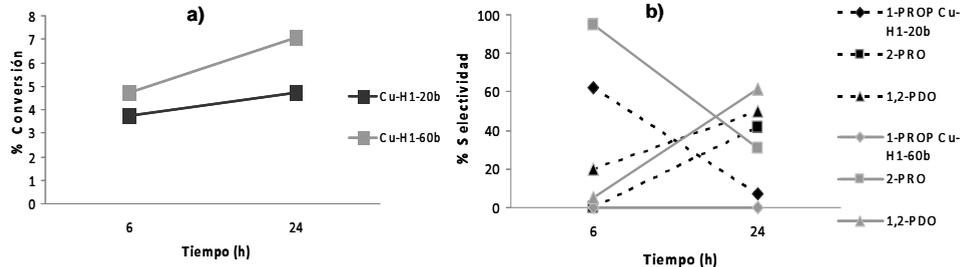


Figura 4. a) Conversiones totales con Cu-H1 a 20 bar (Cu-H1-20b) y a 60 bar (Cu-H1 60b) y b) selectividades de la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1 propanol (1-PROP), 2- propanol (2-PRO) y 1,2-propanodiol (1,2-PDO) con Cu-H1-20b (símbolos en negro) y Cu-H1-60b (símbolos en gris).

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por el Ministerio de Educación y Ciencia y fondos FEDER (CTQ2008-04433/PPQ) y por la beca FPU (AP2007-03789).

#### Referencias

- [1] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 4434 (2007).
- [2] C.H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.X. Fan, G.Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* 37, 527 (2008).
- [3] K. Klepáčová, D. Mravec, M. Bajus, *Appl. Catal. A* 294, 141 (2005).
- [4] C. Montassier, J.M. Dumas, P. Granger, J. Barbier, *Appl. Catal. A* 12, 231 (1995).

## ESTUDIO DRIFT-MS DE LA INFLUENCIA DE LA ATMOSFERA DE ACTIVACIÓN EN CATALIZADORES Au/CeO<sub>2</sub>.

*S.A, Cruz, L.M, Martínez, F. Romero-Sarria M.A, Centeno, J.A, Odriozola, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Universidad de Sevilla, 41092, Sevilla  
sylvia@icmse.csic.es*

### Introducción

El comportamiento catalítico de los sistemas de Au soportado en la reacción de oxidación de CO depende principalmente de tres factores: las propiedades redox del soporte, el estado de oxidación del oro y el tamaño de las partículas metálicas (2,4,5,6). El uso de óxidos de metales de transición reducibles como soportes mejora la actividad del catalizador en la oxidación de CO, gracias a la capacidad de proporcionar oxígeno reactivo a las partículas de oro. El CeO<sub>2</sub>, por sus propiedades redox y la alta capacidad de almacenar oxígeno es uno de los soportes más empleados

(3). Adicionalmente, el catalizador Au/CeO<sub>2</sub> tiene un interés especial por tener una alta estabilidad, actividad y selectividad para la oxidación de CO. Es interesante destacar que además de las numerosas variables anteriormente nombradas que influyen la actividad de los catalizadores de oro en la reacción de oxidación de CO, la composición de la atmósfera de pretratamiento también influye de manera considerable.

En el presente trabajo se utiliza un método de preparación del catalizador poco convencional (3), simple y fácil que evita la presencia de cloro y no hace necesario calcinar a alta temperatura, evitando la sinterización de las partículas de oro. El catalizador obtenido 1%Au/CeO<sub>2</sub> es activado a 300°C durante dos horas en diferente atmósfera (H<sub>2</sub> y aire sintético) y estudiado simultáneamente in situ con espectrometría de masas e infrarrojo de reflectancia difusa (DRIFT-MS) en la reacción de oxidación de CO.

### Resultados

En la tabla 1 se reportan el tamaño de cristal de la serianita y las partículas de oro y el área superficial de los catalizadores. El tamaño de cristal, se calcula utilizando la ecuación de Scherrer. En atmósfera reductora (H<sub>2</sub>) se obtienen tamaños de cristal más pequeños de las partículas de oro, con respecto al tratado en atmósfera de aire sintético. La superficie BET, tiene un comportamiento asociado con el tamaño de partícula (1), entre más pequeño es este, menor es el aumento en el área.

Tabla 1: Tamaño de cristal y S<sub>BET</sub> del catalizador 1%Au/CeO<sub>2</sub> tratado en H<sub>2</sub>-AS.

			1%Au/CeO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	1%Au/CeO <sub>2</sub> -AS
DRX	Tamaño de cristal	Cerianita (nm)	14	14
		Au(nm)	19	45
Adsorción de N <sub>2</sub>	Area superficial	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	134	163

La reducción de la superficie se evidencia por la modificación de las bandas de adsorción en la región del estiramiento de los grupos OH, estas vibraciones son diferentes dependiendo de la atmósfera de activación.

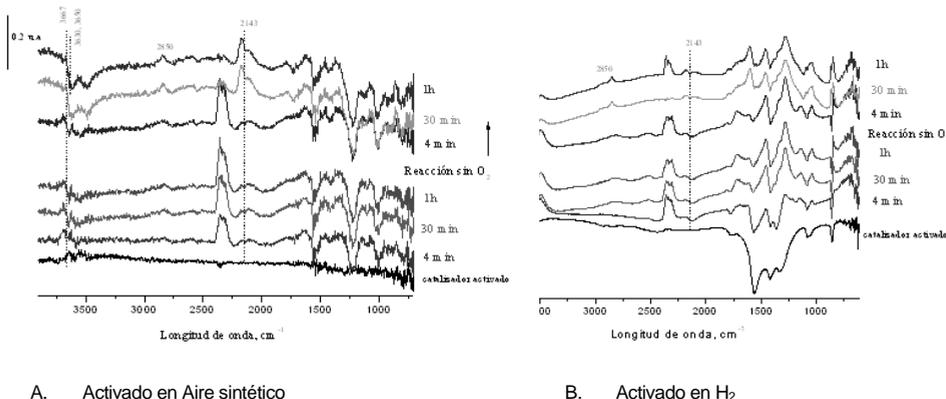


Figura 1: Espectros DRIFT in situ sobre el catalizador 1% Au/CeO<sub>2</sub> durante la adsorción de CO a 300°C.

Los principales resultados de este trabajo se muestran en la figura 1. En ella podemos ver la evolución de las especies superficiales en un catalizador de Au/CeO<sub>2</sub> durante la oxidación de CO a 300°C después de haber sido pretratado en un flujo de aire sintético (figura 1, A) o en un flujo de H<sub>2</sub> (figura 1, B). A partir de estas figuras se puede deducir claramente que a pesar de que las especies detectadas son muy similares en ambos casos (intermedio formiato), su presencia es mucho más acusada en el caso del catalizador tratado en atmósfera reductora. Su efecto es especialmente llamativo sobre los OH, sugiriendo la participación de los mismos en el mecanismo de reacción. Estas diferencias en las especies superficiales del catalizador en ambas situaciones generan una distribución de productos diferente para cada caso que han sido seguidas por espectrometría de masas.

## Conclusión

Después de la reacción “in situ” se caracterizó la superficie del catalizador manteniendo el flujo de CO (sin oxígeno). Los espectros obtenidos se muestran en la parte superior de la figura 1 (pretratamientos oxidante y reductor, Ay B). En ambos casos, se confirma que la reducción de la superficie por CO (oxidándose él) pasa por la formación de especies formiato con la participación de los grupos hidroxilo del catalizador.

## Agradecimiento

Los autores agradecen la financiación al Ministerio de Ciencia y Tecnología de España (proyecto MAT 2006-12386-C05-01) al proyecto conjunto CISC/BAS 2005BG0013. Sylvia Andrea Cruz Torres agradece a la Junta de Andalucía por la beca predoctoral adscrita al proyecto de excelencia TEP 1048 Francisca Romero-Sarria agradece al Ministerio de Ciencia y Tecnología el contrato perteneciente al programa Ramón y Cajal

## Referencias

- [1] Y. Shen, X. Yang, Y. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, L. Gao, M. Jia. *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008) 142–148.
- [2] M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi, F. Delannay. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44 (1998) 33.
- [3] F. Romero-Sarria, L.M. Martínez T., M.A. Centeno, and J.A. Odriozola. *J. Phys. Chem. C*, 11(2007) 14469.
- [4] G.C Bond, D. T Thompson. *Catal. Rev. Eng.* 41 (1999) 319.
- [5] M. Haruta. *Catal. Today* 36 (1997) 153.
- [6] A. I. Kozlov, A.P. Kozlova, H. Liu, Y. Iwasawa. *Appl. Catal. A.* 182 (1999) 9.

## **IMPACTO DEL ENVENENAMIENTO INDUCIDO POR CLORO EN EL COMPORTAMIENTO DEL ÓXIDO $Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS CLORADOS**

*B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Sampedro, M.A. Gutiérrez-Ortiz y J.I. Gutiérrez-Ortiz\**  
*Grupo de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental,*  
*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología,*  
*Universidad del País Vasco/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao.*  
*E-mail\*: joseignacio.gutierrez@ehu.es, Tfno: 94-6012683; Fax: 94-6015963*

### **Introducción**

El uso inevitable de los compuestos orgánicos volátiles (COV) clorados en ciertas aplicaciones industriales junto a los límites de emisión cada vez más estrictos, hacen que el control de las emisiones de dichos contaminantes juegue un papel primordial en la Protección del Medio Ambiente. Entre las diferentes soluciones, la oxidación catalítica se presenta como una alternativa eficaz a la tradicional incineración térmica. No obstante, el éxito de la tecnología se basa en la selección del catalizador adecuado. Dicho catalizador además de ser capaz de eliminar una gran variedad de COV a baja temperatura con una deseada selectividad a productos de oxidación completa ( $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $HCl$ ) debe ser estable en las condiciones de operación.

La presencia de cloro en los productos de reacción hace más difícil la búsqueda de un catalizador apropiado ya que éste actúa como veneno para numerosas formulaciones, como aquellas basadas en catalizadores de metales nobles y de transición. Es, por tanto, necesario abordar estudios de durabilidad y estabilidad durante largos periodos de operación. En base a los resultados prometedores de actividad y selectividad obtenidos con el catalizador  $Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$  [1], el presente trabajo se centra en el análisis del comportamiento catalítico de esta muestra sometida a procesos severos de desactivación por envenenamiento con cloro en la combustión de 1,2-dicloroetano (DCE). También se incluyen resultados referentes a la estabilidad térmica de las muestras.

### **Experimental**

Para simular el caso de un envenenamiento severo por cloro, éste ha sido incluido de forma inducida en el catalizador. El procedimiento de cloración ha consistido en una impregnación del óxido con una disolución de  $HCl$  1M durante 3 horas en continua agitación. Tras su posterior filtrado y secado, la muestra ha sido sometida a diferentes protocolos térmicos. Una parte de la muestra ha sido sometida a un proceso de calcinación en aire a  $550\text{ }^\circ C$  mientras que la otra parte previa a la calcinación ha sido reducida a la misma temperatura con una corriente de hidrógeno diluida. Asimismo, para tener en cuenta el posible efecto de la sinterización derivado de un uso prolongado, el óxido, tras la cloración, ha sido sometido a mayor temperatura ( $750\text{ }^\circ C$ ) bien en medio oxidante o en medio reductor.

Los catalizadores se han caracterizado mediante diversas técnicas: adsorción/desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ C$ , difracción de rayos X, espectroscopía EDX, desorción de amoníaco a temperatura programada y reducción con  $H_2$  a temperatura programada. Los ensayos catalíticos se han llevado a

cabo en un reactor de lecho fijo (0,85 g de catalizador y 30.000 h<sup>-1</sup>) a temperaturas comprendidas entre 200 y 550 °C, fijándose una concentración nominal de DCE de 1.000 ppm. La denominación empleada para designar la metodología de obtención de las muestras es C(T)-Cl-R(T)-C(T) donde Cl indica la etapa de cloración, C la etapa de calcinación y R la etapa de reducción y T la temperatura empleada en cada etapa.

## Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se indican los valores de T<sub>50</sub> y T<sub>90</sub> en la oxidación de DCE para el óxido Ce<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>2</sub>. Se observa que el tratamiento con cloro genera modificaciones significativas en el comportamiento catalítico del óxido mixto. Esta alteración varía según sea el protocolo térmico seguido: existencia de una etapa intermedia de reducción y la temperatura de calcinación. En primer lugar se aprecia que la muestra que tras cloración ha sido calcinada a baja temperatura C(550)-Cl-C(550) presenta una leve mejoría en la descomposición de DCE. Este hecho se ha atribuido al ligero incremento de las propiedades ácidas y redox (factores responsables de la actividad) atribuidos a las especies de cloro depositadas sobre el catalizador. Es de destacar, por otro lado, que la muestra que ha sido sometida a una reducción previa C(550)-Cl-R(550)-C(550) mejora de manera más notoria las propiedades catalíticas y por tanto su actividad. El proceso de reducción conduce a una mejor incorporación del cloro dentro de la estructura del catalizador debido a la formación de oxicloruros de cerio [2].

El tratamiento en aire a alta temperatura (750 °C) favorece la eliminación del cloro depositado en la etapa de cloración por lo que la generación de centros ácidos y redox es menor que cuando se calcina a 550 °C. Así, se evidencia una menor actividad en la muestra C(750)-Cl-C(750). No obstante, la pérdida de actividad es significativamente menor que la experimentada por los óxidos calcinados a 750 °C (C(750)). Del mismo modo que antes (C(550)-Cl-R(550)-C(550)), se han obtenido mejores resultados si los óxidos han sido previamente reducidos antes de calcinar (C(550)-Cl-R(750)-C(550)). La etapa de reducción favorece la interacción del cloro con el óxido. Como resultado se observa una mayor generación de centros ácidos y redox, conduciendo a un mejor comportamiento catalítico. Se puede concluir que el cloro, presentado como un veneno para otros catalizadores, mejora la actividad del óxido Ce<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>2</sub>.

## Agradecimientos

Los autores dan las gracias a la Universidad del País Vasco/EHU-Diputación Foral de Bizcaia (DIPE06/25) por la financiación del proyecto.

## Referencias

- [1] J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. A*, 269, 147 (2004).
- [2] L. Kepinski, J. Okal, *J. Catal.*, 192, 48 (2000).

Tabla 1. Parámetros característicos de actividad

	T <sub>50</sub> , °C	T <sub>90</sub> , °C
C(550)	335	415
C(550)-Cl-C(550)	335	395
C(550)-Cl-R(550)-C(550)	310	370
C(750)	350	425
C(750)-Cl-C(750)	340	415
C(750)-Cl-R(750)-C(550)	325	370

## ESTUDIO DE ACTIVACIÓN DE CATALIZADORES CARBONOSOS MESOESTRUCTURADOS DESPUÉS DE SU USO EN LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DE METANO

J. A. Botas<sup>\*a,b</sup>, D. Serrano<sup>a,b</sup>, P. Pizarro<sup>a</sup>, y G. Gómez<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Tecnología Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos,  
C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid;

<sup>b</sup>IMDEA Energía, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid

e-mail: david.serrano@urjc.es

### Introducción

La descomposición catalítica de metano ha despertado un gran interés como posible alternativa al reformado con vapor, debido a la posibilidad de producir hidrógeno de elevada pureza sin emisiones de CO<sub>2</sub>. En esta línea, los materiales carbonosos combinan una buena actividad y estabilidad como catalizadores de la reacción de la descomposición de metano [1]. Recientemente hemos demostrado la superioridad del carbón mesoporoso ordenado CMK-5, respecto de los carbones comerciales ensayados hasta ahora como catalizadores en la descomposición de metano, no sólo por presentar mayores velocidades de producción de hidrógeno, sino también por su resistencia muy superior frente a los fenómenos de desactivación [2]. No obstante, la continua acumulación de depósitos de carbón co-producto de la reacción supone un bloqueo progresivo de la porosidad de estos materiales, reduciendo así la accesibilidad de las moléculas de metano a los centros activos del catalizador. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de diferentes tratamientos de activación del catalizador CMK-5 tras ser empleado en la reacción de descomposición de metano, evaluando tanto su actividad como la recuperación de sus propiedades texturales.

### Procedimiento experimental

El carbón tipo CMK-5 se sintetizó mediante la técnica de exo-nanomoldeo utilizando SBA-15 como molde, de acuerdo a un procedimiento descrito en la literatura [3]. Dicho carbón fresco se empleó como catalizador de la reacción de descomposición de metano en un reactor de lecho fluidizado alimentado por una mezcla de 20% CH<sub>4</sub> en argón a 950 °C durante 6 horas. La activación del catalizador tras ser usado en reacción (CMK-5-R) se investigó mediante dos tratamientos [4]: a) activación química con KOH (CMK-5-R-T1) y b) oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seguido de activación química con KOH (CMK-5-R-T2). El comportamiento catalítico de los carbones en la reacción de descomposición de metano fue evaluado en una termobalanza a través del aumento de masa debido a la acumulación de carbón, de acuerdo con la estequiometría de la reacción:



### Resultados y discusión

La Figura 1.A muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del carbón CMK-5 fresco, junto con las correspondientes al catalizador tras ser empleado en la reacción de

descomposición de metano (CMK-5-R) y después de ser sometido a los tratamientos de activación (CMK-5-R-T1 y CMK-5-R-T2). Puede observarse que ambos tratamientos permiten recuperar una fracción importante de la mesoporosidad original. Sin embargo, no puede distinguirse de forma nítida el doble salto de adsorción en la región de mesoporos correspondiente a la existencia de un sistema doble de poros, como es típico del material CMK-5 (3 y 5,8 nm). Mediante análisis DRX (Figura 1.B) pudo comprobarse que dichos carbones activados preservan un alto grado de ordenamiento mesoscópico, lo que indica un ataque preferente de los agentes de activación sobre el carbón depositado durante la reacción de descomposición de metano. Por último, en la Figura 1.C se representa la evolución de la producción de carbono, durante la reacción de descomposición de metano llevada a cabo en una termobalanza alimentada por una mezcla de 10 % CH<sub>4</sub>/Ar como gas reactivo y utilizando como catalizadores el carbón CMK-5-R, así como los obtenidos tras sendos tratamientos de activación. La velocidad inicial de reacción de ambos catalizadores activados es notablemente superior a la del catalizador usado, como consecuencia de la reapertura de su sistema poroso. Por otro lado, la curva de actividad de dichos carbones tratados químicamente presenta un cambio de velocidad de reacción a tiempos cortos de reacción, debido a un bloqueo parcial del sistema poroso por la acumulación de depósitos de carbón, lo que ralentiza el transporte de las moléculas de metano a los centros activos del catalizador. De hecho, puede observarse que dicha transición tiene lugar a mayores cantidades de carbón acumulado según aumenta el área BET del material de partida. El carbón CMK-5 se presenta, por tanto, como un prometedor catalizador en la producción de hidrógeno vía descomposición de metano, no sólo por su elevada actividad y resistencia a la desactivación, sino también por su potencial fácil regeneración mediante tratamientos químicos de activación.

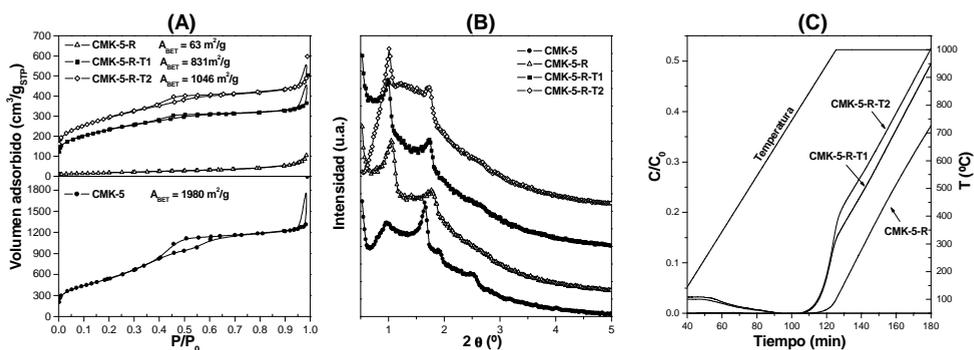


Figura 1.- A). Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>; B) análisis DRX a bajo ángulo y C) producción de hidrógeno por área superficial de catalizador, de los materiales carbonosos tratados y sin tratar químicamente.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comunidad de Madrid, así como al Ministerio de Educación y Ciencia, la financiación aportada a través de los proyectos S-0505/EN/0404 (PHISICO2) y ENE2006-0624, respectivamente.

### Bibliografía

- [1] N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi. *Catal. Today*, 102-103 (2005) 225.
- [2] D.P. Serrano, J.A. Botas, P. Pizarro, R. Guil-López, G. Gómez. *Chem. Commun.*, (2008) 6585.
- [3] Ryoo, R., Joo, S.H., Jun, S., Tsubakiyama, T., Terasaki, O., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135. (2001)150.
- [4] B. Jiang, Y. Zhang, J. Zhou, *Fuel*, 87 (2008) 1844.

## **ESTUDIOS DE REACTIVIDAD y DRIFT-MS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE PROPANO EMPLEANDO CATALIZADORES TIPO Mo-V-(Te)-Ox SOPORTADOS**

*M.C. Herrera, M. García-Diéguez, I.S. Pieta, M.A. Larrubia y L.J. Alemany  
Departamento de Ingeniería Química. Unidad Asociada ICP-CSIC. Facultad de Ciencias  
Campus Universitario de Teatinos Universidad de Málaga, 29071-Málaga @: [hijo@uma.es](mailto:hijo@uma.es)*

### **Introducción**

Los sistemas mixtos Mo-V-Ox son catalizadores mágicos empleados en transformaciones como la deshidrogenación de hidrocarburos ligeros y en la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico; que pueden ser modificados por la incorporación de W, Nb ó Te mejorando la selectividad hacia otros productos de alto valor añadido.

El objetivo de la siguiente contribución es informar del comportamiento de estos catalizadores soportados sobre alúmina abordando el comportamiento en régimen estacionario y un estudio FTIR *in situ* y DRIFT-MS para la oxidación parcial de propano.

### **Experimental**

Se preparó una serie de catalizadores soportados sobre una alúmina comercial (Sasol, Puralox) y una sintética con estructura nanofibrosa estable. Se sintetizaron mediante impregnación empleando  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{TeO}_2$  como precursores en una sola etapa y ácido oxálico o tartárico como agentes complejantes. Finalmente y después de secado, fueron calcinados en aire o activados en  $\text{N}_2$  a 600 °C durante dos horas; siendo caracterizados mediante DRX, TEM, XPS y FTIR *in situ*.

Las pruebas de reactividad fueron realizadas en un reactor de lecho fijo, en régimen isoterma a presión atmosférica. La razón molar de alimentación se estableció en  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2=5/10/15/30$  con un caudal total de  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , analizando los productos de reacción mediante cromatografía de gases en línea. Se emplearon condiciones secas aunque fluidodinámicamente similares para el estudio mediante DRIFT-MS.

### **Resultados y Discusión**

Estructuralmente (DRX) los catalizadores conteniendo Te o en ausencia de Te ( $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{-(Te)}$ ) son muy próximos, destacando la formación de la fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  asociada al mayor contenido en molibdeno. Los desarrollos superficiales registrados ( $A_{\text{BET}}$ ) están entre los 110 y 120  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente para aquellos materiales activados en nitrógeno y a 600 °C, ya que un aumento en la temperatura de activación provoca una disminución en la conversión registrada.

Las características superficiales del catalizador Mo-V-Te-O son diferentes a las registradas para el bimetalico, debido a la presencia de nanoagregados dispersos de especies parcialmente reducidas (XPS).

La figura 1A muestra algunos de los espectros IR registrados para los catalizadores  $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Te}$  y  $\text{Mo}_6\text{V}_3$  después de la coadsorción de propano y oxígeno a 400 °C. Para el sistema bimetalico se observan señales, más evidentes, localizadas a 1635 y 1276  $\text{cm}^{-1}$  que se asocian a la presencia de especies con enlaces C=C. Después de evacuación y tratamiento a 500 °C (B), puede observarse que aparecen señales asociadas a especies del tipo acetato y formiato, aunque se mantienen los modos de las especies olefinicas para el sistema que incorpora Te en la formulación; lo que justificaría parcialmente la selectividad hacia acrílico registrada con los catalizadores conteniendo Te.

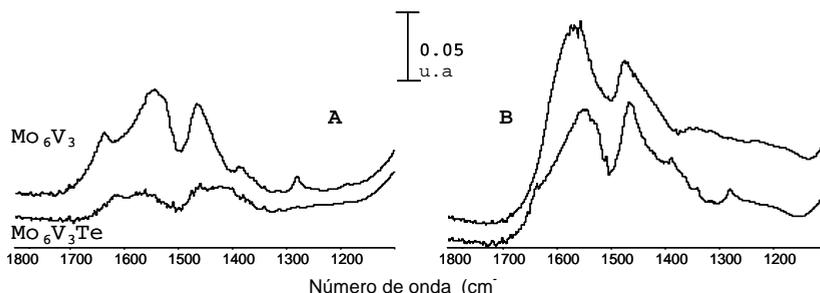


Figura 1. Coadsorción de  $\text{C}_3\text{H}_8+\text{O}_2$ . Espectros FTIR (sustracción) a (A) 400 °C y (B) 500°C. Expresados en unidades de absorbancia (u.a.)

El contenido en agua y la presión parcial de oxígeno en la alimentación producen modificaciones en los valores de reactividad y selectividad; alcanzándose valores de conversión superiores para el sistema bimetalico ( $\approx 38\%$  a 420 °C) mejorando la selectividad a acrílico ( $\approx 27\%$  a 420 °C) para el sistema que incorpora Te en la formulación.

## Conclusión

Los resultados revelan que la reactividad de los sistemas multimetalicos soportados tipo Mo-V-(Te) para la oxidación parcial de propano depende no sólo de la composición sino también de la preparativa y de las condiciones de operación. Así la selectividad y la conversión son severamente dependientes de la presión del vapor de agua en la alimentación ya que debería favorecer la desorción inhibiendo la sobreoxidación a COX.

## Bibliografía

- [1] Guerrero-Pérez, M.O., Herrera, M.C., Malpartida, I, Larubia, M.A., Alemany, L.J., Catalysis Today, 133-135 (2008) 919-924  
 [2] Ivars, F., Solsona, B., Rodríguez-Castellón, E., López-Nieto, J.M., Journal of Catalysis, 262 (2009) 35-43

## PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GAS DIFFUSION ELECTRODES PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

P. Gallo-Stampino<sup>1</sup>, G. Dotelli<sup>1</sup>, C. Cristiani<sup>1</sup>

V. Longoni<sup>1,2</sup>, M.C. Herrera-Delgado<sup>2</sup>, M.A. Larrubia<sup>2</sup> y L.J. Alemany<sup>2a</sup>

<sup>1</sup>Dpt. Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica (CMIC) "G. Natta"

Politecnico di Milano, Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano (Italy)

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química. Unidad Asociada ICP-CSIC. Facultad de Ciencias Campus Universitario de Teatinos. Universidad de Málaga, 29071-Málaga @: lujjo@uma.es<sup>(a)</sup>

### Introducción

En el diseño de células de combustible del tipo PEM (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, PEMFC) se debe considerar la conducción de los reactivos, electrones y protones, por lo que ha de ser optimizado para proporcionar un transporte eficiente, además de la gestión del agua producida. Para la reacción electroquímica se emplea catalizadores con base Pt y el electrodo suele estar en contacto directo con la membrana y la zona de difusión de gas (Figura 1). El conjunto se le denomina *Gas Diffusion Electrode*, GDE) y es un sistema complejo ya que exige el ensamblaje distintas capas de naturaleza distinta y mantener un buen contacto entre estratos.

En la mayoría de los casos el objetivo se centra en la obtención de partículas de catalizador, platino o un sistema mixto con base platino, con una alta carga y dispersión en contacto con la membrana. Sin embargo y como alternativa en esta contribución se presentan algunos resultados preliminares sobre la obtención de un sistema con un único estrato para ser usado como GDE.

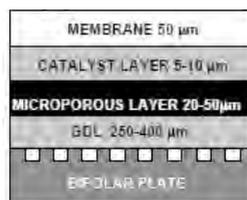


Figura 1. Esquema semi *Fuel-Cell*

### Experimental

Se han considerado tres tipos de material de fibra de carbono (tejidos, facilitados por SEAL-Italia) y en concreto el denominado SCCG 5L fue el seleccionado para este estudio. Este material fue sometido a distintos tratamientos e identificados como *SCCG 5L* (sin tratamiento), *SCCG 5L-P1* (tratamiento con plasma, para rendir el material más hidrofóbico) y *SCCG 5L-P8* (tratado con PTFE al 8% en peso). Con el objeto de reproducir *in situ* un único estrato de carbón homogéneo se evaluaron distintos procedimientos de recubrimiento (impregnación, electrospinning y dipping) y pirólisis posterior; empleando dos polímeros: PVP (acrónimo de Polyvinylpyrrolidone) y PVPF (acrónimo de polyvinylidefluoride-hexafluoropropylene) y dos temperaturas de activación en atmósfera de N<sub>2</sub> (400 y 800°C); además de abordar el procedimiento para la incorporación de platino empleando dos precursores Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y Pt(AcAc)<sub>2</sub>. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante XRD, SEM-TEM y XPS, empleando una GDE comercial (E-tek LT140W) como referencia y su posterior evaluación de funcionamiento.

## Resultados y discusión

Existen importantes diferencias morfológicas y estructurales según la estrategia de incorporación del polímero, condicionada por las características superficiales consecuencia del tratamiento anterior sufrido por el tejido. El material no tratado (sin tratamiento) no permite la formación de una superficie pseudo-homogénea de carbón si se emplea el PVP como precursor; con independencia de la técnica de incorporación del polímero y la temperatura a la que se efectúa la activación (Figura 2, a y b).

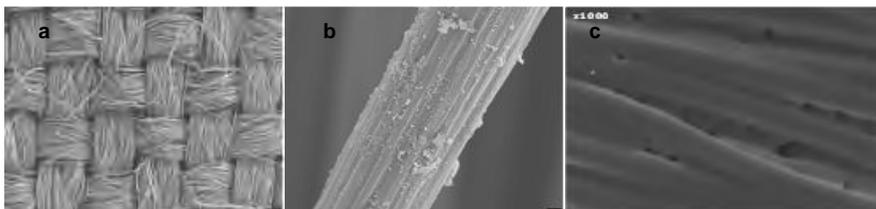


Figura 2. a ,b. Tejido sin tratamiento (SCCG 5L)+PVP; c. Tejido (SCCG 5L-P1) activado con  $\text{HNO}_3$ +PVPF

En general se puede aceptar que, en términos de cantidad de carbón, el rendimiento se considera satisfactorio cuando se emplea bien PVP ó PVPF, aunque la oxidación química, mediante nítrico,

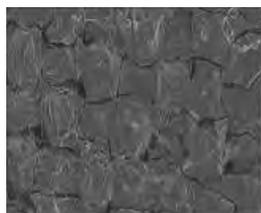


Figura 3a.  $\text{HNO}_3$  + PVP+Pt

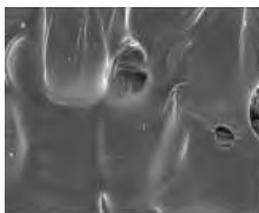


Figura 3b.  $\text{HNO}_3$  + PVPF+Pt

mejora las características del carbono depositado; tal y como queda reflejado en las imágenes SEM para el material SCCG5L-P1 (Fig.2c). En la imágenes que se reproducen en la Figura 3a y 3b, se muestra aquellos materiales, activados químicamente con nítrico y PVP y PVPF conteniendo platino, respectivamente. La incorporación

simultánea del platino en la formulación de la GDE, en un solo paso, no parece modificar estructuralmente, ni morfológicamente la superficie de carbón formada. Permite una buena dispersión del metal, se mantienen valores nanométricos en el tamaño de partícula de Pt (<10nm, TEM y DRX) y la composición química superficial junto a la distribución de especies (datos de XPS) superficiales en la capa de carbono, se aproximan a los registrados para el material comercial de referencia.

## Conclusión

Los resultados preliminares aquí presentados son alentadores y sugieren que un material de carbono de una única capa podría ser una alternativa prometedora a los sistemas convencionales multicapas.

## Bibliografía

- [1] Lister, S., McLean, G., PEM Fuel Cell Electrodes, Journal of Power Sources, 130 (2004) 61-76.
- [2] P. Gallo-Stampino, C. Cristiani, G. Dotelli, M.C. Herrera Delgado, M.A. Larrubia. V. Longoni and L.J. Alemany EUROACAT IX, 2009.

## CRISTALIZACIÓN SELECTIVA DE Co-SAPO-5 MEDIANTE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

*Miguel Palomino Roca, Susana Valencia Valencia, Avelino Corma Canós. Instituto de  
Tecnología Química (UPV-CSIC), Avda de los Naranjos s/n, 46022 Valencia  
@: migparo@gmail.com*

### Introducción

Los materiales microporosos, dentro de los cuales se encuentran las zeolitas y aluminofosfatos ordenados, están siendo ampliamente empleados en catálisis y en procesos de separación, a la vez que se investiga su utilización en nuevas aplicaciones [1]. Para ello, es necesario conseguir la cristalización de una única fase cristalina, especialmente en aquellos casos en los que un mismo gel precursor puede ser empleado para preparar fases diferentes dependiendo de las condiciones de síntesis. En el caso de los aluminofosfatos, una de las estructuras más ampliamente estudiada se corresponde con la conocida como AFI [2], de acuerdo con las siglas de la IZA (International Zeolite Association). La estructura AFI posee un sistema de canales unidireccional de 0.73 nm formados por anillos de 12 miembros. Se puede sintetizar dicho material a partir únicamente de aluminio y fósforo ( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ), pero también es posible la incorporación de silicio (SAPO-5) o la introducción de otros heteroátomos en la estructura, como metales de transición (MAPO-5, donde  $M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{V}, \text{Fe}$ , entre otros), lo que les confiere potenciales aplicaciones en el campo de la catálisis.

Para conseguir cristalizar estos materiales, es necesario calentar una mezcla precursora que proporciona los nutrientes necesarios. Convencionalmente, dicho calentamiento se lleva a cabo haciendo uso de hornos eléctricos precalentados a la temperatura deseada. Más recientemente, se hace uso de la energía de las microondas para conseguir el calentamiento de forma rápida, homogénea y controlada [3]. El uso de microondas se puede extender no sólo a la síntesis de materiales zeolíticos en su forma convencional, es decir, en polvo; sino que también se puede emplear para la síntesis de membranas zeolíticas [4]. Existen diferentes métodos para preparar membranas zeolíticas continuas. Uno de los más comúnmente empleado se basa en el crecimiento secundario de una capa de cristales preformados y depositados sobre un soporte. Dicho procedimiento se conoce con el método de *siembra*. La calidad del proceso de sembrado es de crucial importancia para la obtención de la membrana. Así, es necesario emplear cristales de una fase cristalina bien definida, de elevada pureza, y con un tamaño homogéneo. Y es en este contexto donde se desarrolla el presente trabajo, donde se estudia la obtención de  $\text{CoAPO-5}$  de forma selectiva mediante el uso de microondas, para su posterior uso como siembra para la obtención de membranas orientadas de  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  [5].

### Experimental

Los geles de síntesis se prepararon empleando como reactivos  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%), alúmina (74.5%, Condea Pural SB), trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ), Ludox HS-40 (40%  $\text{SiO}_2$ ), acetato de cobalto (II) y agua desionizada en las proporciones adecuadas, y se sometieron a calentamiento en un horno microondas Ethos-1 de Milestone empleando una rampa de subida de temperatura de 2 minutos. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante difracción de Rayos X y microscopía electrónica de barrido.

## Resultados

Se han estudiado diversas condiciones de síntesis que afectan a la obtención de aluminofosfatos y han sido modificadas para conseguir la obtención de CoAPO-5. Las variables de síntesis estudiadas han sido el pH de partida del gel de síntesis, el efecto del silicio, del cobalto, y de la cantidad de agente director de estructura ( $\text{Et}_3\text{N}$ ). Para poder comparar los resultados obtenidos es necesario fijar ciertas condiciones de síntesis tales como la temperatura y el tiempo. Por ello, todas las muestras han sido preparadas a  $180^\circ\text{C}$  y tras 2 horas de síntesis en agitación. A continuación, la Tabla 1 recoge la composición y el pH inicial del gel de síntesis a partir de los cuales han sido preparadas las muestras estudiadas.

Tabla 1. Composición y pH inicial de las muestras preparadas

Muestra	Composición	pH inicial
A	$\text{Al}_2\text{O}_3:0.80\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2:3.5\text{Et}_3\text{N}:50\text{H}_2\text{O}$	9.92
B	$\text{Al}_2\text{O}_3:0.80\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2:3.5\text{Et}_3\text{N}:0.0025\text{CoO}:50\text{H}_2\text{O}$	9.85
C	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2:1.5\text{Et}_3\text{N}:0.0125\text{CoO}:50\text{H}_2\text{O}$	5.87

Seguidamente, en la Figura 1, a modo de ejemplo, se muestran los resultados obtenidos en la síntesis de la muestra A.

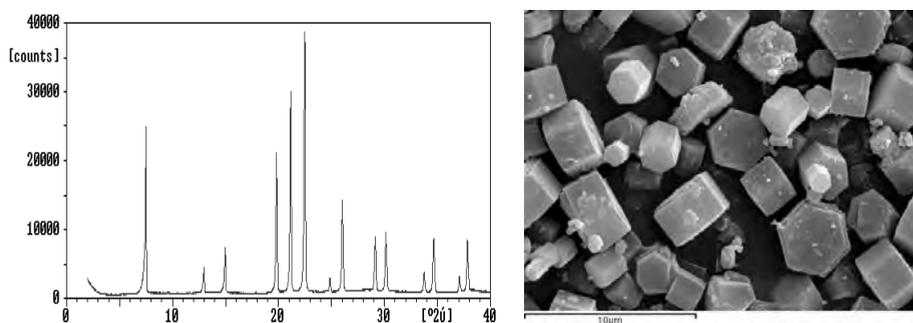


Figura 1. Difractograma de Rayos X y fotografía de microscopía electrónica de barrido de la muestra A.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la CICYT por la financiación económica y M.P.R. agradece al programa "Junta para la Ampliación de Estudios" del CSIC la concesión de una beca predoctoral.

## Referencias

1. M.E. Davis. *Nature*, 2002. **417**(6891): p. 813-821.
2. S.T. Wilson, et. al. *Journal of the American Chemical Society*, 1982. **104**(4): p. 1146-1147.
3. G.A. Tompsett, et. al. *ChemPhysChem*, 2006. **7**(2): p. 296-319.
4. Y. Li, et. al. *Journal of Membrane Science*, 2008. **316**(1-2): p. 3-17.
5. G.N. Karanikolos, et. al. *Chem. Mater.*, 2007. **19**(4): p. 792-797.

## **SÍNTESIS DE ZEOLITA BETA EMPLEANDO RADIACIÓN MICROONDAS COMO FUENTE DE CALENTAMIENTO**

*M. Consuelo Hernández-Soto, Susana Valencia, Marcelo E. Domine. Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avda de los Naranjos s/n, 46022 Valencia  
@: svalenci@itq.upv.es*

### **Introducción**

La zeolita Beta es un material cristalino microporoso que tiene un gran interés en catálisis debido a que su elevada relación Si/Al hace que sea muy estable térmica e hidrotérmicamente, y además le permite generar centros ácidos muy fuertes [1]. Esta zeolita está constituida por un sistema tridireccional de canales delimitados por anillos de 12 tetraedros que están interconectados [2]. La zeolita Beta se prepara normalmente a un pH altamente alcalino empleando como agente orgánico director de estructura el hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), y presenta en general un tamaño de cristal de entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$ . También puede sintetizarse a pH cercano a neutro, empleando fluoruro como agente mineralizante dando lugar en general a zeolitas con menor contenido en defectos estructurales y de mayor tamaño de cristal que las preparadas en medio básico. Existe también la posibilidad de incorporar otros átomos diferentes de Si y Al en la estructura lo que ha dado lugar a interesantes catalizadores en procesos de oxidación, tales como las zeolitas Ti-Beta [3] o Sn-Beta [4].

La zeolita Beta se sintetiza generalmente en medio acuoso en condiciones hidrotermales, lo que implica temperaturas cercanas o superiores a la de ebullición del agua y requiere del uso de autoclaves que se calientan habitualmente mediante empleo de hornos eléctricos. Recientemente, se han publicado diversos trabajos en los que se ha empleado radiación en la región de microondas como fuente de calentamiento que, a diferencia de los métodos de calefacción convencionales, produce un calentamiento de la fase acuosa casi instantáneo y más homogéneo que empleando calefacción convencional. De este modo, se ha observado una disminución de los tiempos de síntesis, así como la formación de zeolitas con menor tamaño de cristal que cuando se sintetizan empleando hornos convencionales [5]. El hecho de obtener materiales de menor tamaño de cristal es de gran interés en catálisis, puesto que así se minimizan los problemas de accesibilidad de reactivos a los centros activos. En este trabajo se ha estudiado este método de calentamiento para obtener zeolita Beta, se ha comparado con el calentamiento en horno convencional y se han empleado los materiales obtenidos como catalizadores en la reacción de hidroxi-alkilación de guaiacol con formaldehído en agua.

### **Experimental**

Los geles de síntesis se prepararon empleando sílice coloidal (Ludox AS-40), aluminato sódico, TEAOH (35%), NaOH,  $\text{NH}_4\text{F}$  y agua desionizada en las proporciones adecuadas para obtener composiciones de  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.034\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.35\text{TEAOH} \cdot 0.1\text{NH}_4\text{F} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , siendo  $x$  0.02 y 0.04. Los geles se sometieron a calentamiento a 150°C en un horno convencional y en un horno microondas Ethos-1 (Milestone) empleando una rampa de subida de temperatura de 2 minutos. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante diversas técnicas, tales como difracción de Rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, y se emplearon como catalizadores en la reacción de hidroxi-alkilación de guaiacol con formaldehído a 80°C, analizando los productos por HPLC.

## Resultados

Los resultados obtenidos cuando se emplea microondas como fuente de calentamiento para sintetizar zeolita Beta confirmaron que para las composiciones estudiadas se acelera el proceso de cristalización y se llega al máximo de cristalinidad tras 8 horas de calentamiento, mientras que en el horno convencional son necesarias 30-40 horas (Figura 1). Hay que destacar que también se estudiaron otras composiciones con mayor contenido en F en las que se parte de un gel muy denso, prácticamente sólido y en estos casos también se observó un aumento en la velocidad de cristalización inicial pero no se llegó a cristalización completa. Esto se debe probablemente a que no se trata de una disolución o de un gel fluido y en estas condiciones el calentamiento por microondas no es homogéneo.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido mostraron que el tamaño de cristal de las zeolitas obtenidas mediante calentamiento por microondas es menor que el de las sintetizadas en horno convencional (Figura 1). Además, se realizaron medidas de microscopía electrónica de transmisión que indicaron que el tamaño de cristal llega a ser del orden de 50-100 nm.

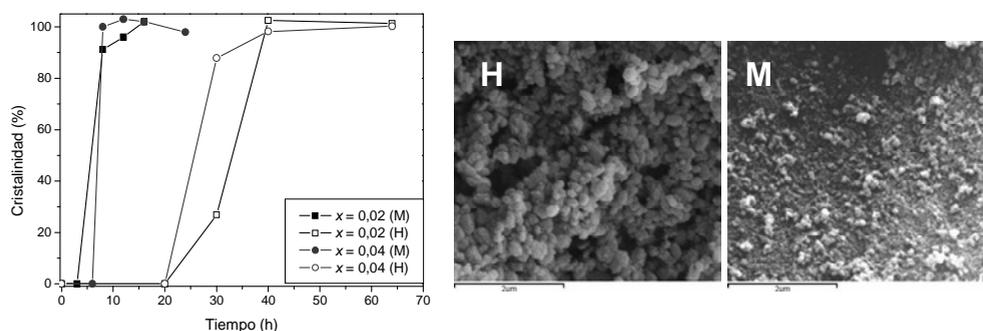


Figura 1. Cinéticas de cristalización en horno convencional (H) y en microondas (M) para distinto contenido en Al (x); y fotografías de microscopía electrónica de barrido de las muestras sintetizadas con  $x = 0.04$ .

Las pruebas catalíticas llevadas a cabo empleando las zeolitas obtenidas en la reacción de hidroxi-alkilación de guaiacol con formaldehído en fase acuosa para obtener el correspondiente alcohol vainillínico mostraron buenas conversiones y selectividades al producto deseado.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación económica de la CICYT (proyecto CTQ2004-02510/PPQ) y de la Universidad Politécnica de Valencia (PAID-06-08: 3279).

## Referencias

- R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, US Pat. 3308069, 1967.
- J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. de Gruyter, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1988, **420**, 375.
- T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martínez, J. A. Perdigón-Melón, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 75.
- A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature*, 2001, **412**, 423.
- C.S. Cundy, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1998, **63**, 1699; J. Motuzas, A. Julbe, R.D. Noble, C. Guizard, Z.J. Bersnevicus, D. Cot, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, **80**, 73; D.S. Kim, J.S. Chang, J.S. Hwang, S.E. Park, J.M. Kim, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, **68**, 77.

## ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS Pd-TiO<sub>2</sub> EN LA DEGRADACIÓN DEL FENOL: EFECTO DE LA SULFATACIÓN PREVIA DEL SEMICONDUCTOR Y DE LA CONCENTRACIÓN DEL METAL.

*M. Maicu\*, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navio, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE), CSIC-Universidad de Sevilla, Americo Vespucio 49, 41092 Sevilla (España).  
Una E-mail: maicu@icmse.csic.es*

### Introducción

La fotocatalisis heterogénea aplicada al tratamiento de aguas o aire contaminados ha sido estudiada durante muchos años y se ha demostrado que una amplia gama de contaminantes orgánicos pueden ser destruidos por este método empleando el TiO<sub>2</sub> como material catalizador. Una de las estrategias utilizadas para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> consiste en la deposición de partículas de metales nobles en la superficie del semiconductor. Así, se puede encontrar en la literatura gran cantidad de trabajos donde se han observado mejoras en la fotoeficiencia del TiO<sub>2</sub> al doparlo superficialmente con partículas de Pt, Au y Pd [1,2]. De otra parte, los autores del presente trabajo han observado un aumento adicional de la fotoactividad del TiO<sub>2</sub> dopado con Pt cuando su superficie ha sido sometida a un tratamiento de sulfatación previo a la deposición del metal [3].

En este trabajo se presentan los resultados del efecto de la deposición de Pd sobre las propiedades fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub> con sulfatación previa y sin sulfatación. La incorporación del metal se ha realizado por el método de fotodeposición, usando isopropanol como donador de electrones y en atmósfera de N<sub>2</sub>.

Todas las muestras han sido caracterizadas mediante diferentes técnicas como difracción de rayos-X (XRD), fluorescencia de rayos-X (XRF), espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), medidas de reflectancia difusa y de superficie específica y porosidad. La actividad fotocatalítica ha sido evaluada usando la fotooxidación del fenol como reacción modelo. La variación de concentración del fenol a lo largo de la reacción se siguió por espectroscopia UV-Vis y por medidas de Carbono Orgánico Total (TOC). Los resultados de la caracterización física y de las medidas de fotoactividad están recogidos en la Tabla 1.

Las muestras estudiadas han sido preparadas con diferentes cantidades nominales de paladio (entre 0.5% y 2.5% en peso) analizándose la influencia del tratamiento con sulfato sobre la actividad fotocatalítica en relación a los resultados de la caracterización estructural y superficial. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que la deposición de Pd produce un aumento en la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> en la reacción de degradación de fenol, encontrándose en el 2% la carga óptima de metal tanto en la serie sulfatada como en la no-sulfatada. El parámetro utilizado para cuantificar el previsible incremento en la fotoactividad es el denominado “*factor de mejora*” ( $E_f$  Enhancement-factor), definido como la relación entre la velocidad de la fotorreacción para la muestra con Pd y la velocidad para la misma muestra sin Pd [4]. Como se puede observar en la Tabla 1, en el caso de la serie sulfatada la eficiencia fotocatalítica mejora con respecto al TiO<sub>2</sub> no modificado para cualquier porcentaje de metal, aunque los valores de  $E_f$  no varíen mucho al aumentar la carga de Pd, contrariamente a lo observado para la serie no-sulfatada, donde el porcentaje de Pd tiene una mayor influencia. Los porcentajes de Pd medidos

por FRX y XPS evidencian además un mayor rendimiento de la fotodeposición sobre las muestras pre-tratadas con sulfato, efecto que ya ha sido observado para Pt en trabajos anteriores [2,3]. La sulfatación parece afectar en este caso más a la dispersión del metal sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  que al tamaño de las partículas, que en ambos casos está mayoritariamente comprendido entre 5 y 10 nm, como medido a partir de las fotos TEM (Figura 1).

Tabla 1. Resultados de la actividad fotocatalítica (expresados como velocidad de la reacción inicial de fotodegradación del fenol) y de la caracterización física de las muestras.

Muestra	Velocidad de degradación inicial *	superf. BET $\text{m}^2/\text{g}$	Ef	% Pd XPS	% Pd FRX
TiP	8,15	65,7208	-	-	-
TiP/Pd 0,5%	4,69	59,2212	0,58	0,51	0,17
TiP/Pd 1%	6,71	60,4536	0,82	0,82	0,5
TiP/Pd 1,5%	8,59	57,859	1,05	1,48	0,75
TiP/Pd 2%	10,06	58,6226	1,23	1,97	1,03
TiP/Pd 2.5%	7,59	65,8582	0,93	2,45	1,36
TiPS	8,73	26,8982	-	-	-
TiPS/Pd 0,5%	8,88	28,2811	1,02	0,98	0,23
TiPS/Pd 1%	11,53	28,137	1,32	1,32	0,59
TiPS/Pd 1,5%	12,01	28,8114	1,38	2,29	0,95
TiPS/Pd 2%	13,14	29,6521	1,51	2,8	1,15
TiPS/Pd 2.5%	12,71	29,9082	1,46	3,9	1,18

\*  $\times 10^{-3} (\text{mg s}^{-1} \text{L}^{-1})$

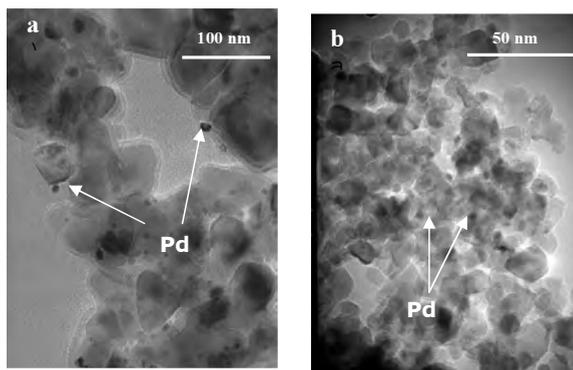


Figura 1. Imágenes TEM relativas a dos muestras de  $\text{TiO}_2$  sulfatado (a) y no sulfatado (b), ambas con contenido nominal de Pd del 2%.

#### Agradecimientos

Se agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación, Proyecto ref. CTQ 2008-05961-C02-01

#### Referencias

- [1] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. Bahnemann, V. Murugesan, *Water Research* **38** (2004) 3001.
- [2] M.C.Hidalgo, M.Maicu, J.A.Navío, G.Colón, *Catalysis Today*, **129** (2007) 43.
- [3] M.C.Hidalgo, M.Maicu, J.A.Navío, G.Colón, *Applied Catalysis B: Environmental* **81** (2008) 49
- [4] S.K. Lee, A. Mills, *Platinum Metals Rev.* **47** (2003) 61.

## FOTO-OXIDACIÓN SELECTIVA DE CICLOHEXANO: EFECTO DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DEL TiO<sub>2</sub>

M.D. Hernández-Alonso<sup>1,2</sup>, A.R. Almeida<sup>1</sup>, J.A. Moulijn<sup>1</sup>, G. Mul<sup>1</sup>, J.M. Coronado<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Catalysis Engineering, Delft University of Technology, Delft, Países Bajos*

<sup>2</sup> *Aplicaciones ambientales de la energía solar, CIEMAT-PSA, Madrid*

@: lolihza@gmail.com

### Introducción

La ciclohexanona es un producto comercial de gran valor, usado en la obtención de caprolactama para la producción de Nylon-6, que en la actualidad se obtiene a partir de la oxidación selectiva en fase líquida de ciclohexano a elevada temperatura y presión. Un proceso alternativo es la oxidación fotocatalítica de ciclohexano, en condiciones ambientales, empleando TiO<sub>2</sub> como catalizador. Las investigaciones en este campo han estado principalmente dirigidas al estudio del efecto que tienen sobre la selectividad factores como el disolvente, flujo fotónico, longitud de onda y tamaño de partícula empleados [1,2]. Una concentración alta de oxígeno, la ausencia de agua y una fuente de iluminación adecuada, contribuyen a mejorar la selectividad a ciclohexanona frente a ciclohexanol. Sin embargo, hasta el momento, la influencia en la selectividad de las propiedades superficiales del fotocatalizador (por ejemplo, la densidad de grupos hidroxilos en superficie) y la estabilidad del catalizador han recibido una menor atención en la literatura.

La acumulación de carbonatos y carboxilatos en la superficie del TiO<sub>2</sub>, procedentes de la oxidación de la ciclohexanona adsorbida o del ciclohexil-peróxido generado como intermedio en la reacción, ha demostrado ser la responsable de la desactivación del fotocatalizador. Teniendo esto en cuenta, el objetivo principal de este trabajo es limitar la acumulación de las especies que desactivan el catalizador, favoreciendo la conversión del ciclohexil-peróxido a ciclohexanona y/o la desorción de la cetona, mediante la modificación de las propiedades superficiales del TiO<sub>2</sub>.

### Materiales y métodos experimentales

Distintas muestras Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.00, 0.01 y 0.06), con estructura anatasa, fueron sintetizadas por el método de las microemulsiones inversas. Las características físico-químicas de los materiales fueron estudiadas mediante el empleo de las técnicas adecuadas (ICP-AES, isothermas de absorción de N<sub>2</sub>, DRX, Raman, UV-Vis y TEM). Asimismo, se estudió la superficie de los catalizadores y la adsorción de ciclohexano mediante espectroscopía DRIFT y la microcalorimetría de adsorción de NH<sub>3</sub>, se empleó para obtener información sobre la acidez superficial.

Por otra parte, se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales en la foto-oxidación selectiva de ciclohexano para obtener ciclohexanona, mediante espectroscopía *in situ* ATR-FTIR.

### Resultados y discusión

En la Tabla 1 se resumen algunas de las características físico-químicas de los materiales.

Los resultados de la caracterización permiten concluir que la adición de Zr ( $x \leq 0.06$ ) no conduce a modificaciones estructurales o electrónicas con respecto al  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, la incorporación de Zr introduce importantes cambios en las características superficiales de estos materiales. Aunque el área superficial no sufre un cambio importante, propiedades como la hidrofiliicidad (estimada a partir de los espectros DRIFT obtenidos a distintas temperaturas) y la acidez superficial se ven fuertemente afectadas.

Tabla 1. Propiedades estructurales y texturales de los materiales utilizados

Material	Fórmula	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Crystal size (nm)	Unit cell volume ( $\text{\AA}^3$ )	$n_{90}$ ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) <sup>*</sup>	$n_{90}/n_{\text{T}}$ ratio <sup>*</sup>
$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	52	12.8	135.7	34.73	0.21
TZ1	$\text{Ti}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$	57	12.6	135.9	54.64	0.36
TZ6	$\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2$	71	14.3	135.9	135.76	0.39

<sup>\*</sup>  $n_{90}$  = acidez  $\Delta Q_{\text{ads}} \geq 90 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $n_{\text{T}}$  = acidez total

Concretamente, un aumento en el contenido de Zr conduce a un aumento en la estabilidad del agua adsorbida en la superficie, así como al aumento considerable en el número de sitios ácidos fuertes (acidez Brønsted).

Este aumento en la acidez y en la hidrofiliicidad ha demostrado tener un efecto negativo sobre la selectividad y estabilidad de los fotocatalizadores en la foto-oxidación selectiva de ciclohexano a ciclohexanona (Figura 1).

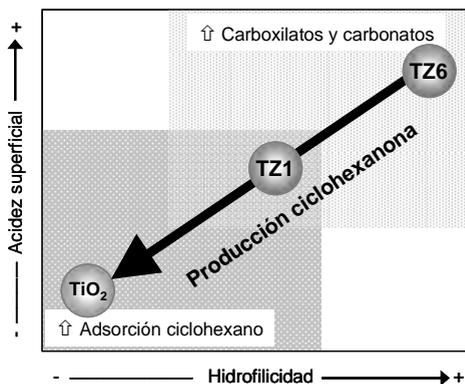


Figura 1.- Representación esquemática de la relación entre propiedades superficiales y actividad

## Conclusiones

El aumento en la acidez Brønsted, junto con una mayor estabilidad del agua adsorbida en la superficie, ha demostrado disminuir la selectividad superficial y la estabilidad de los fotocatalizadores en la foto-oxidación de ciclohexano. Por un lado, un mayor número de radicales  $\text{OH}^\cdot$  parece promover las reacciones no selectivas, mientras que la hidrofiliicidad conduce a una más lenta desorción de la ciclohexanona, favoreciendo su posterior oxidación a carboxilatos y carbonatos [3].

## Referencias

- [1] C. B. Almquist, P. Biswas, *Appl. Catal. A: General* 214, 259 (2001).
- [2] P. Du, J. A. Moulijn, G. Mul, *J. Catal.* 238, 342 (2006).
- [3] M.D. Hernandez-Alonso, A.R. Almeida, J.A. Moulijn, G. Mul, *Catal. Today* (in press).

## ANÁLISIS Y TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE LOS CONTAMINANTES ORGANICOS VOLÁTILES PRESENTES EN UN EDIFICIO BIOCLIMÁTICO

*Silvia Suárez, Benigno Sánchez, Raquel Díaz, M. Cristina Canela, Raquel Portela y Juan M. Coronado. Aplicaciones Ambientales de la Energía Solar, CIEMAT-PSA, Av. Complutense 22, edificio 42, Madrid 28040. @: benigno.sanchez@ciemat.es; juanmanuel.coronado@ciemat.es.*

### Introducción

Una de las implicaciones del actual estilo de vida en los países occidentales es que un elevado porcentaje de la población pasa hasta el 90% de su tiempo en espacios cerrados. Consecuentemente la calidad del aire interior es cada vez más un motivo de preocupación para la sociedad. A este hecho ha contribuido sustancialmente la aparición de nuevas dolencias, como el síndrome del edificio enfermo, reconocido como enfermedad por el WHO en 1984 [1], y que han sido relacionadas de forma directa con la presencia de ciertos contaminantes, como el formaldehído. Considerando las estrictas limitaciones al uso del tabaco, actualmente las fuentes principales de contaminantes orgánicos volátiles (COVs), presentes en concentraciones muy bajas (ppbs), son los productos de limpieza o las emisiones del mobiliario, los ordenadores o los elementos textiles (moquetas, cortinas...). Por otra parte, la acuciante necesidad de reducir el consumo de combustibles fósiles está impulsando la construcción de edificios bioclimáticos que favorezcan la eficiencia energética y la integración de las energías renovables. Sin embargo, por su propia naturaleza estos edificios dificultan la renovación del aire, y por tanto podrían potenciar los problemas asociados con la acumulación de trazas de COVs [2]. En este contexto la fotocatalisis resulta una opción atractiva para el tratamiento de estos contaminantes, debido tanto a la suavidad de sus condiciones de operación, como a su relativamente alta eficiencia para la eliminación de COVs en concentraciones diluidas. En esta comunicación se muestran los primeros resultados obtenidos en el análisis de trazas de contaminantes presentes en el aire interior de un edificio bioclimático recientemente construido en Madrid, y se estudia la eficiencia del tratamiento fotocatalítico de estas emisiones. Con este último objetivo se evaluó la actividad en condiciones reales de láminas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre vidrio [3].

Para el análisis de los COVs se emplearon tubos de acero inoxidable rellenos de Tenax T.A., y se analizaron por medio de un sistema de desorción térmica automática (ATD Turbomatrix 650) acoplado aun GC-MS (Agilent 6850 y 5973 MSD). Con el fin de cuantificar los contaminantes más representativos se prepararon patrones con contenidos comprendidos entre 2 y 2000 ng totales. Los análisis se realizaron en diversas dependencias de un edificio bioclimático y otro convencional, que en ambos casos albergan laboratorios de investigación. Como referencia se analizó también el aire exterior. Para los experimentos de degradación fotocatalítica se empleó un reactor plano de flujo continuo irradiado por dos lámparas UV-A (8 W Philips TL-8W/05). Los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  empleados se depositaron por el procedimiento de inmersión (*dip-coating*) utilizando un sol ácido dializado. Este procedimiento se repitió cinco veces realizando un secado intermedio a 100°C de al menos una hora, y finalmente los vidrios recubiertos se calcinaron a 350 °C.

En los análisis realizados se detectaron un total de 84 COVs diferentes, de los cuales se cuantificaron los 28 compuestos que se observaron con mayor frecuencia y en más altas concentraciones [2]. Los contaminantes más representativos encontrados en el aire exterior son

hidrocarburos aromáticos y alifáticos presentes en los combustibles de los automóviles, siloxanos y otros compuestos presumiblemente de origen natural (terpenos). En concordancia con los resultados de la bibliografía, la concentración total de COVs que se obtuvo en el interior de los edificios superaba notablemente los valores medidos en el exterior. Por otra parte, los análisis realizados indican que existen diferencias cuantitativas y cualitativas en función de la orientación y el uso de las dependencias estudiadas. Así la concentración de COVs se incrementaba en las salas con orientación norte y en las situadas en pisos más altos, y fue mayor en los laboratorios que en los despachos. Con respecto a la composición, además de los compuestos detectados en el exterior, en el edificio bioclimático se identificaron también 1,3,5 trimetil benceno, cimeno, limoneno, nonano, undecano y naftaleno. Asimismo en uno de los laboratorios se encontraron concentraciones significativas de difenil eter, ácido ftálico y otros compuestos oxigenados.

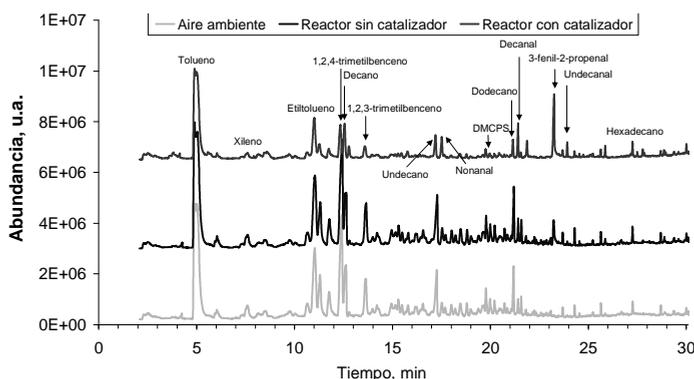


Figura 1.- Cromatogramas correspondientes al análisis del aire interior sin tratar, y después de pasar a través del reactor fotocatalítico con las luces apagadas y encendidas.

En la Figura 1 se muestra los cromatogramas correspondiente al aire tratado en el reactor fotocatalítico junto con los blancos correspondientes al reactor en la oscuridad y el aire sin tratar. Previamente a la realización de estos ensayos se mantuvo la sala cerrada durante 24 para obtener una concentración constante y homogénea de contaminantes. Con un tiempo de residencia en 1.1 s ( $GHSV = 3300 \text{ h}^{-1}$ ) se obtuvo una conversión significativa de más del 60 % de los compuestos detectados, en el caso de alguna sustancias como el ciclodecano o el m-cimeno la eficiencia en la degradación superó el 80 %. Entre los compuestos menos reactivos se encuentra el tolueno, que sólo se degradó en un 40%, aunque esta menor eficiencia puede ser atribuida, al menos en parte, a la mayor concentración en la que se encuentra este compuesto. Por otra parte también se pudo detectar la formación de subproductos de la oxidación como el nonanal en pequeñas cantidades. En cualquier caso, estos resultados preliminares muestran que es factible el diseño de un sistema de purificación de aire interior eficiente basado en la destrucción fotocatalítica de COVs.

#### Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación (CMT2008-06876-C02-01/TECHNO) y por la comunidad de Madrid (DETOX-H2S).

#### Referencias

- [1] EPA Indoor air facts n°4, Sick Building Syndrome, 1991.
- [2] B. Sanchez, M.C. Canela, S. Suárez, G. Cobas, M. Sanchez, O. Seco, R. Portela, J.M. Coronado, The 11th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Copenhagen, Denmark. 2008.
- [3] R. Portela, B. Sanchez, J. M. Coronado, R. Candal, S. Suarez, Catalysis Today 129 (2007)

## OBTENCIÓN DE FOTOCATALIZADORES DOPADOS CON COBRE (II) A PARTIR DE NANOTUBOS DE TITANIO

*M.J. López-Muñoz, J. Aguado, L.Cerro, A. Revilla*

*Departamento de Tecnología Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, c/*

*Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid*

*e-mail: [luis.cerro@urjc.es](mailto:luis.cerro@urjc.es)*

### Introducción

En los últimos años se ha demostrado la eficacia de la fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con una gran variedad de compuestos orgánicos refractarios. El catalizador más empleado en los procesos fotocatalíticos es el dióxido de titanio debido a su buena actividad, bajo coste y a su gran estabilidad en medio acuoso. Se han publicado numerosos estudios que tienen como objetivo la obtención de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio con elevada actividad, desarrollando una amplia investigación para lograr fotocatalizadores que posean excelentes propiedades texturales y con los que se pueda aprovechar eficientemente la radiación solar. En este sentido, la síntesis de materiales nanoestructurados basados en  $\text{TiO}_2$  y dopados con metales de transición permite obtener catalizadores con altos valores de área superficial, propiedades morfológicas únicas y bajos valores de band-gap del semiconductor, consiguiendo de esta forma los dos objetivos previamente descritos.

El objetivo de este trabajo ha sido la preparación de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con cobre (II) a partir de nanotubos de titanio mediante un tratamiento hidrotérmico ácido. Se ha investigado la influencia del método de incorporación de cobre en diferentes etapas de la síntesis sobre la relación anatasa/rutilo y las propiedades texturales de las muestras preparadas, así como en su actividad fotocatalítica para la reacción de degradación de atrazina.

### Procedimiento experimental

Para la síntesis de los nanotubos de titanio se siguió un procedimiento hidrotérmico alcalino similar al llevado a cabo por Bavykin y col [1]. Los catalizadores dopados con cobre se obtuvieron mediante dos procedimientos. En el primer método (S-I) se incorporó el cobre en los nanotubos mediante intercambio iónico en una relación 1-5% en peso. Posteriormente el sólido se trató durante 24 h con de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M a 40 °C en un vial sellado, lo que permitió la obtención de fases cristalinas de dióxido de titanio. En el segundo método (S-D) se realizó el tratamiento hidrotérmico de los nanotubos en una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y de cobre al 1% en peso a la misma temperatura que en el método anterior. Los catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X, espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Visible, espectroscopia de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K.

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de 1 L provisto de una lámpara de descarga de mercurio de presión media (Heraeus TQ 150). La composición de las muestras extraídas a lo largo de la reacción se determinó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC Varian Polaris con detector UV-Visible modelo ProStar 320 y columna de fase reversa Synergi MAX-RP 4.6 x 250mm, 4  $\mu\text{m}$ ).

## Resultados y discusión

Los materiales nanoestructurados sintetizados poseen una superficie específica de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  y un diámetro interno de tubo entre 3 y 5 nanómetros. La incorporación del cobre al material mediante intercambio iónico es efectiva, llegando a un valor del 99%. Además, tanto las propiedades morfológicas como las estructurales no se ven modificadas con el intercambio. Mediante el tratamiento ácido, sin embargo, parte del cobre es lixiviado e intercambiado por protones, disminuyendo la cantidad de metal incorporado al nanotubo. Por ejemplo, en el método S-I tras el tratamiento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se retiene un 0,74% mientras que en el S-D, sólo se incorpora un 0,33% del metal.

Para las muestras S-I, en todo el intervalo de concentraciones estudiado, se observa tras el tratamiento ácido la formación de anatasa como fase cristalina mayoritaria. Sin embargo para las muestras (S-D) tratadas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M de ácido los difractogramas de rayos X indican una mayor proporción de nanotubos en el catalizador. Cuando se aumenta la concentración de ácido a 1M con la misma cantidad de cobre, si se observa la formación de anatasa a expensas de los nanotubos de titanio.

En la figura 1 se puede observar los espectros UV-Vis de las muestras sintetizadas. En todos los casos se observa un desplazamiento hacia el visible en comparación con el material original. La mayor absorción se obtuvo para el material obtenido mediante el método S-D, probablemente debido a que posee la mayor proporción de anatasa.

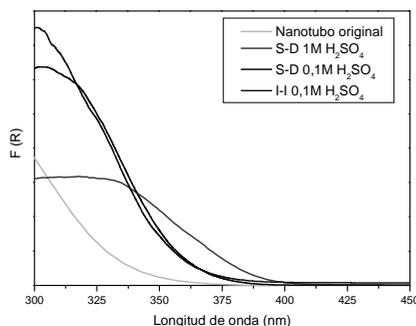


Figura 1. Espectros UV-Vis de las muestras tratadas mediante síntesis directa e intercambio iónico con 1% Cu.

Se ha evaluado la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados para reacción de oxidación de atrazina. En ausencia de  $\text{TiO}_2$  cristalino la fotoactividad observada fue nula. En los materiales que presentan anatasa como fase cristalina predominante se obtuvieron como compuestos mayoritarios 2-cloro-4-6-diamino-1-3-5-triazina, decetil-atrazina y desisopropil-atrazina. Estos resultados son acordes con los obtenidos por otros grupos de investigación [2].

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación "REMTAVARES" (S-0505/AMB/0395) de la Comunidad Autónoma de Madrid y los proyectos del Ministerio de Educación y Ciencia CTQ2006-04720 y "CONSOLIDER INGENIO 2010" (CSD2006-44).

### Bibliografía

- [1] D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin and F.C. Walsh, *J. Mater. Chem.*, 3370 (2004) 14.
- [2] C. L. Bianchi, C. Pirola, V. Ragaini, E. Selli, *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (2006) 131-138.

## REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO<sub>2</sub> SOBRE ELECTRODOS BASADOS EN COBRE. EFECTO DEL POTENCIAL APLICADO EN LA DISTRIBUCIÓN DE LOS PRODUCTOS

*C. Adán, F. J. Pérez-Alonso, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, S. Rojas. Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC. C/Marie Curie, 2; 28049, Madrid. @: cadan@icp.csic.es*

### Introducción

El CO<sub>2</sub> es uno de los principales gases de efecto invernadero. Las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub>, provenientes del sector energético y del transporte, son una de las fuentes responsables del calentamiento global. Tal y como establece el Protocolo de Kyoto, se hace necesario una reducción importante de dichas emisiones en los próximos años. Existen diferentes vías para alcanzar dicho objetivo, como el empleo de energías renovables, el aumento de la eficiencia de los procesos y/o bien mediante la captura y almacenamiento de dicho CO<sub>2</sub> emitido. Si bien esta última aproximación permitiría la disminución de la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférica, surge el problema de dónde almacenarlo o como valorizarlo. En este sentido, la posibilidad de utilizar el CO<sub>2</sub> como materia prima

para la obtención de hidrocarburos ligeros ha despertado un creciente interés a nivel industrial.

Tabla 1. Semireacciones de reducción de dióxido de carbono [1,2].

Reacción	E° [V]*
2CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-0.475
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ HCOOH	-0.225
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ CO + H <sub>2</sub> O	-0.103
CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ↔ HCHO + H <sub>2</sub> O	-0.071
CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> ↔ CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	+0.030
CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> ↔ CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+0.169
2CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+0.008

\* E° vs al NHE a 298K y pH = 7

Existen diversas tecnologías catalíticas que permiten la transformación de CO<sub>2</sub> en compuestos de alto valor añadido. Sin embargo dichos procesos requieren condiciones de trabajo severas como altas temperaturas y presiones además de cantidades elevadas de hidrógeno.

Otra vía de transformación química del CO<sub>2</sub> es la electroreducción para formar compuestos oxigenados o hidrocarburos del mismo. En la Tabla 1 se muestran las principales reacciones implicadas en el electroreducción del CO<sub>2</sub> así como los potenciales estándar a los que se producen. Como se deduce de dicha tabla, es posible reducir el CO<sub>2</sub> a productos tales como metano, etano, metanol, etanol y ácidos de cadena corta a potenciales no muy elevados. Sin embargo, los estudios previos han demostrado que la cinética de formación de los productos es muy lenta y que la distribución de productos dependerá en gran medida de las condiciones de dicho proceso [2,3]. Parámetros tales como el efecto del sobrepotencial, el medio de reacción, la temperatura y la presión así como la naturaleza del electrodo (catalizador) juegan un papel fundamental en el proceso de electroreducción del CO<sub>2</sub>. Respecto a la naturaleza del electrocatalizador aquellos basados en cobre son los únicos en los que se ha observado la formación de hidrocarburos mediante la electroreducción de CO<sub>2</sub> [3]. En cualquier caso, no existen hasta la fecha estudios exhaustivos acerca del efecto de dichos parámetros en la distribución de productos obtenida de la reducción electrocatalítica del CO<sub>2</sub>. Por ello este trabajo, se centra en el estudio del efecto del potencial y el tiempo de reacción en la electroreducción del CO<sub>2</sub> sobre electrocatalizadores basados en cobre.

## Procedimiento experimental

La reducción de  $\text{CO}_2$  fue llevada a cabo en una semi-celda electroquímica de pyrex provista de 5 puertos para la colocación de los electrodos de trabajo (lámina de Cu, Goodfellow), referencia ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) y contraelectrodo (lámina de Pt) así como para la entrada y salida de los gases. Como electrolito se usó una disolución saturada de  $\text{KHCO}_3$ , 0.5 M. Los experimentos se llevaron a cabo de forma discontinua mediante la entrada de una corriente de  $\text{CO}_2$  dentro del electrolito durante 1 h a temperatura ambiente. La disolución saturada de  $\text{CO}_2$  se redujo electrocatalíticamente después a distintos potenciales catódicos constantes en el rango de -1.4 a -3.0 V durante 1200 s. Los productos gaseosos obtenidos durante la electroreducción se analizaron por cromatografía de gases (GC). Los hidrocarburos disueltos en el electrolito fueron analizados mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía de gases (CG). El electrolito se acidificó previamente hasta pH 3 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para dar estabilidad a los ácidos carboxílicos formados en disolución. También se midió el Carbono Total, Carbono Orgánico e Inorgánico con el objetivo de asegurar la detección de todos los productos del medio acuoso. Las eficiencias Faradáticas de formación de los principales productos se calcularon a partir de la carga total que circuló a través de los electrodos [1].

## Resultados y discusión

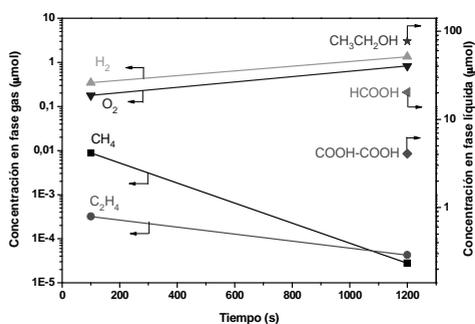


Figura 1.- Concentración de los productos formados frente al tiempo en la reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$  empleando electrodo de Cu y un potencial de -2.5 V.

autores en la literatura científica, no se observó formación de monóxido de carbono [4]. En el análisis separado de los productos en fase líquida, se detectó ácido oxálico y fórmico en el electrolito. En la Figura 1, se presenta un ejemplo de la evolución con el tiempo de la distribución de productos a un potencial fijo (-2.5 V).

### Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto 200708/017 CSIC la financiación prestada.

### Referencias

- [1] C. Oloman, H. Li, Chem. Sus. Chem. 1 (2008) 385-391
- [2] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, J. Electroanal. Chem. 594 (2006) 1-19
- [3] Y. Hori, Handbook of Fuel cells-Fundamental, Technology and applications.
- [4] S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Energy & Fuels 20 (2006) 409-414

## REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Hg(II) EN DISOLUCIÓN ACUOSA CON DIÓXIDO DE TITANIO

M.J. López Muñoz, J. Aguado, A. Arencibia, L. Cerro, R. Pascual, C. Herradón  
Departamento de Tecnología Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, c/  
Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid  
e-mail: mariajose.lopez@urjc.es

### Introducción

La degradación progresiva de la calidad de los recursos hídricos, constituye en la actualidad uno de los principales problemas medioambientales con grandes repercusiones sociales, políticas, tecnológicas y económicas. Por este motivo, la legislación de la Unión Europea en materia de calidad de aguas es cada vez más restrictiva y tiene como principal objetivo conseguir a corto plazo un buen estado ecológico para todas las aguas europeas y lograr el uso sostenible del agua. En este contexto, la Directiva Marco relativa al Agua de la Unión Europea (Directiva 2000/60/CE) [1] recoge una lista de sustancias peligrosas prioritarias, definidas como *las sustancias o grupos de sustancias que son tóxicas, persistentes y pueden causar bioacumulación, así como otras sustancias o grupos de sustancias que entrañan un nivel de riesgo análogo*, dentro de las cuales se incluyen el **mercurio y sus compuestos**.

Las técnicas generales que se utilizan industrialmente para eliminar mercurio en aguas residuales son en muchas ocasiones poco eficaces para alcanzar los valores límite requeridos actualmente y, por ello, la búsqueda de procesos alternativos de tratamiento es un objetivo importante. En este sentido, se han publicado algunos trabajos que indican que la fotocatalisis heterogénea puede ser procedimiento efectivo para la eliminación de mercurio en aguas. [2] Por este motivo, el presente trabajo tiene como objetivo investigar la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea basada en la utilización de dióxido de titanio, para el tratamiento de aguas contaminadas con especies derivadas de mercurio, analizando tanto el proceso de adsorción como la reducción fotocatalítica de Hg(II) en función de la naturaleza del TiO<sub>2</sub> empleado, presencia de compuestos orgánicos y de las variables del medio que determinan la especiación del mercurio presente en la disolución.

### Procedimiento experimental

Los catalizadores se sintetizaron mediante un método sol-gel empleando n-butóxido de titanio (TNB) y controlando la hidrólisis mediante la reacción de esterificación de ácido acético con etanol. Como referencia para evaluar la actividad fotocatalítica se empleó TiO<sub>2</sub> comercial (P-25 Degussa). Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de 1 L de capacidad, irradiado con una lámpara de descarga de Hg de presión media (Heraeus TQ 150). La fuente de mercurio fue HgCl<sub>2</sub>, ajustándose la concentración inicial de Hg(II) a 100 mgL<sup>-1</sup>. La concentración de Hg(II) en disolución acuosa se determinó mediante espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) (Varian, Modelo Vista AX) y fluorescencia atómica de mercurio de vapor frío (CVAFS) (PSA Analytical, Modelo Milenium Merlin).

Como atrapadores de huecos se evaluaron metanol, ácido oxálico y ácido fórmico en el intervalo de concentraciones 1-20 mM. Los catalizadores recogidos tras las reacciones fueron analizados mediante Difracción de rayos (Philips X'PERT MPD equipment) para caracterizar las fases cristalinas de mercurio presentes.

## Resultados y discusión

Se estudió en todos los casos la extensión de la adsorción de mercurio sobre  $\text{TiO}_2$  en oscuridad antes de comenzar la irradiación del sistema. La cantidad de  $\text{Hg(II)}$  adsorbido en estas condiciones depende significativamente tanto del valor de pH del medio como de la presencia y naturaleza de los compuestos orgánicos evaluados como atrapadores de huecos. En general, tiene lugar un incremento del proceso de adsorción conforme se aumenta el pH del medio. La baja adsorción observada a valores de pH ácidos puede explicarse en función de la especiación del mercurio, ya que en estas condiciones  $\text{Hg(II)}$  se encuentra predominantemente como  $\text{HgCl}_2$ , especie caracterizada por su poca tendencia a adsorberse sobre la superficie de los óxidos.

La actividad fotocatalítica de los dos catalizadores evaluados sigue una tendencia similar en todas las condiciones de reacción investigadas. La reducción de  $\text{Hg(II)}$  a pH 2 fue prácticamente despreciable mientras que a valores de pH alcalinos se consigue una deposición fotocatalítica de  $\text{Hg(II)}$  cercana al 99%. En todos los casos la adición de un atrapador de huecos mejoró significativamente la actividad, de reducción fotocatalítica, siendo especialmente destacado el aumento obtenido por adición de ácido fórmico en comparación con los otros compuestos orgánicos.

Las principales fases cristalinas de mercurio identificadas fueron  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Estas especies son junto a  $\text{Hg(0)}$  las principales fases de mercurio depositadas sobre  $\text{TiO}_2$  en el proceso de reducción fotocatalítica.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación CCG08-URJC/AMB-3756 de la Comunidad de Madrid y la Universidad Rey Juan Carlos y los proyectos "REMTAVARES" (S-0505/AMB/0395) de la Comunidad Autónoma de Madrid y "CONSOLIDER INGENIO 2010" (CSD2006-44) del Ministerio de Educación y Ciencia.

## Bibliografía

- [1] Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of October 23, 2000 establishing a framework for Community action for water policy (L327 of 22-12-2000).
- [2] S. G. Botta, D. J. Rodríguez, A. G. Leyva y M. I. Litter, *Catal. Today*, 76 (2002) 247.

## **SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES MEDIANTE TECNOLOGÍA SUPERCRÍTICA**

*R. Camarillo\*, I. Asencio, F. Martínez y J. Rincón*

*Chemical Engineering Department. University of Castilla-La Mancha. Av. Carlos III, s/n, 45071, Toledo (Spain). E-mail: Rafael.Camarillo@uclm.es, Phone number: 925-268800*

### **Introducción**

Las propiedades de los fluidos supercríticos los hace muy atractivos tanto para la generación de partículas como para su uso en impregnación de soportes y microencapsulación de sustancias [1]. Ello se debe a que combinan una densidad y poder disolvente similar al de los líquidos y unas propiedades de transporte (viscosidad, difusividad) similares a las de los gases. Además, las propiedades anteriores pueden ajustarse simplemente modificando las condiciones operativas de presión y temperatura. Por otro lado, los fluidos supercríticos permiten sintetizar en su seno partículas con propiedades específicas bien definidas, tales como morfología, estructura, tamaño de partícula o distribución de tamaños.

El óxido de titanio es un importante producto utilizado en reacciones heterogéneas, como fotocatalizador, en placas solares, como pigmento blanqueador, como recubrimiento anticorrosión, como recubrimiento óptico, en cerámica y en electrónica, donde el control del tamaño de partícula, la cristalinidad y el área superficial son vitales [2]. Este producto se viene sintetizando mediante métodos en fase líquida, como la hidrólisis mediante la técnica sol-gel, o en fase gas, como la termólisis mediante la deposición química de vapor (CVD). En ambos casos el precursor es un alcóxido de titanio.

En investigaciones recientes [1] se ha encontrado que, en comparación con estos métodos clásicos, la síntesis de  $\text{TiO}_2$  en medio supercrítico ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) puede efectuarse en condiciones de temperatura más suave y de modo más rápido. Así, varios autores han estudiado la descomposición térmica del tetraisopropóxido de titanio (TTIP) utilizando como agentes de hidrólisis etanol o alcohol isopropílico supercríticos [3]. Alonso y col. [1] también han propuesto con éxito el uso el bis(acetilacetato) de diisopropoxititanio (DIPBAT) como precursor organometálico para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  en su forma de anatasa.

### **Experimental**

En este trabajo se ha planteado la síntesis de óxido de titanio utilizando como medio de reacción  $\text{CO}_2$  supercrítico, utilizando como precursores tanto el TTIP como el DIPBAT, y como agentes de hidrólisis tanto el etanol como el alcohol isopropílico. Se trata de la primera etapa de un proyecto más ambicioso que continuará con la síntesis del fotocatalizador dopado con distintos metales, de la inmovilización de dicho catalizador sobre un soporte rígido y del estudio de las propiedades fotocatalíticas de todos los catalizadores sintetizados con diferentes agentes reductores durante la reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$ .

Para la síntesis del óxido de titanio en condiciones supercríticas se ha diseñado y construido una instalación a escala piloto, que cuenta con un reactor de acero inoxidable de 160 ml de capacidad equipado con medidores de temperatura y de presión. Dicho reactor se calienta mediante una resistencia de 400 W de potencia, que se encuentra conectada a un controlador de temperatura. Cuando se opera en modo discontinuo, tanto el precursor como el agente de hidrólisis se cargan en dicho reactor, que a continuación se calienta a la temperatura de trabajo. Posteriormente, se introduce  $\text{CO}_2$  líquido en el sistema mediante una bomba de alta presión (Dosapro Milton Roy, Milroyal D), y mediante una válvula BPR (Centura Court, Modelo 405)

se eleva la presión hasta la de trabajo. Una vez transcurrido el tiempo de reacción (2 horas), se descomprime el sistema, haciendo pasar toda la mezcla reaccionante por un filtro de 0,5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro (Headline, 140 VP) para retener los sólidos producidos que hayan podido escaparse del reactor, y posteriormente por un separador de fases para recoger los líquidos residuales.

Con esta instalación, se han realizado experimentos en discontinuo en los cuales la presión de trabajo ha sido siempre de 20,0 MPa, la temperatura de 300  $^{\circ}\text{C}$ , y las relaciones alcohol/precursor y precursor/ $\text{CO}_2$  de 28 mol/mol y 0,05 g/g, respectivamente [1]. El alcohol era indistintamente etanol o alcohol isopropílico, mientras que el precursor fue TTIP o DIPBAT. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), análisis láser de tamaño de partícula, difracción de rayos X en polvo (XRD) y BET.

## Resultados y Discusión

En general, en todos los experimentos realizados se obtuvo un fino polvo de color blanco que, al proceder de una síntesis con fluidos supercríticos, presenta la ventaja de que aparece ya completamente seco. Al aplicar todas las técnicas de caracterización anteriormente mencionadas, se utilizó como referencia un óxido de titanio comercial denominado Aeroxide  $\text{TiO}_2$  P 25 (de la marca Evonik), que posee una composición de 80 % anatasa-20 % rutilo, un tamaño de partícula de 30 nm y un área superficial BET de 50  $\text{m}^2/\text{g}$ . A modo de ejemplo, en la Figura 1 se muestran los espectros de IR tanto para el producto comercial (a), como para los catalizadores sintetizados a partir de TTIP, utilizando alcohol isopropílico (b) o etanol (c) como agentes de hidrólisis. En todos ellos se observa la banda típica de los enlaces Ti-O a 600  $\text{cm}^{-1}$ , así como una ancha banda a 3253  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de los grupos OH superficiales del catalizador [4], que serán de interés durante los posteriores ensayos de actividad fotocatalítica [5].

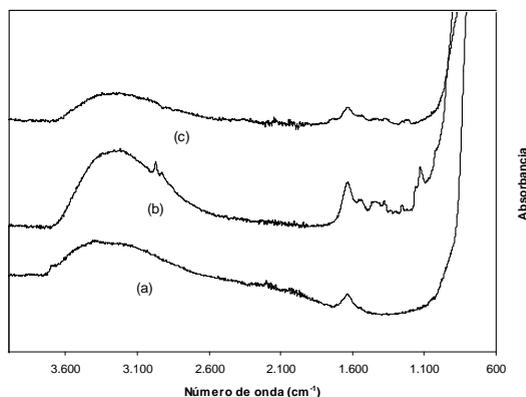


Figura 1.- Espectros de IR de  $\text{TiO}_2$  comercial (a), obtenido a partir de TTIP/isopropanol (b) y a partir de TTIP/etanol (c)

## Conclusiones

Es posible sintetizar mediante una tecnología supercrítica fotocatalizadores similares a los comerciales y en condiciones de reacción más suave que con los métodos tradicionales.

## Agradecimientos

A la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (Proyecto PAI08-0195-3614) por la financiación de esta investigación.

## Referencias

- [1] E. Alonso, I. Montequi, S. Lucas, M. J. Cocero, J. Superc. Fluids 39 (2007) 453.
- [2] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53.
- [3] K. Chhor, J. F. Bouquet, C. Pommier, Mat. Chem. Phys. 32 (1992) 249.
- [4] Y. Li, H. Li, T. Li, G. Li, R. Cao, Microp. Mesop. Mat. 117 (2009) 444.
- [5] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, J. Electroanal. Chem. 396 (1995) 21.

**SECAT '09**  
Ciudad Real, 29 Junio - 1 Julio

# **ÍNDICE DE AUTORES**

ACTAS DE LA REUNIÓN SECAT '09  
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS



Adán, C.	163, 373	Blasco, T.	347
Aguado, J.	173, 371, 375	Bobadilla, L.	233
Alba-Rubio, A. C.	151	Boix, E.	291
Aldaz, A.	85	Boraus, V.	245
Alemaný, L. J.	91, 93, 357, 359	Boronat, M.	347
Almeida, A. R.	367	Botas, J. A.	355
Alonso, F.	249	Boukha, Z.	219
Alvarez, M.	87	Braos García, P.	285
Álvarez, L.	245	Bringué, R.	75, 239
Álvarez Galván, M. C.	49	Bueno López, A.	33
Álvarez Montero, M. A.	51	Butselaar-Orthlieb, V.C.L.	145
Álvarez Rodríguez, I. J.	293	Caballero, A.	109, 129, 143, 315
Álvarez Rodríguez, J.	253	Caballero, V.	189, 191
Alvaro, T.	53	Calleja, G.	329
Aramendía, M. A.	77, 245	Calvino, J. J.	131, 309
Araújo, M. H.	277	Calvo, L.	147, 261
Arauzo, J.	59, 223, 225	Camarillo, R.	377
Arcoya, A.	293	Campelo, J. M.	79, 183, 185, 187, 189, 191, 213, 215, 275
Arencibia, A.	375	Campo, I.	259
Arhoun, B.	325	Canela, M. C.	369
Arnaiz, S.	199	Cantín, A.	319
Arzamendi, G.	259	Cañizares, P.	305
Asencio, I.	377	Caravaca, A.	159, 169
Atutxa, A.	63, 73	Carbajo, J.	163
Auroux, A.	69	Carmona, M. A.	65, 133, 307
Avellaneda, R. S.	135	Carrasco-Marín, F.	149, 195
Bachiller-Baeza, B.	177	Carretero, J.	193
Bahamonde, A.	163, 205	Carrión, M. C.	227, 339
Baiker, A.	177	Casado, C.	281
Balu, Alina	215, 275	Casas, A.	255, 341
Bañares, M. A.	97, 99	Casas, J. A.	39, 101, 145, 147, 205, 217, 261, 337
Barreiro, M. M.	229	Casero, P.	243, 257
Bautista, F. M.	79, 189, 191, 213	Cecilia, J. A.	111, 269
Bautista, L. F.	81	Centeno, M. A.	123, 135, 233, 287, 289, 297, 299, 325, 351
Bedia, J.	153	Cerro, L.	371, 375
Bennicci, S.	69	Cesteros, Y.	251, 291, 349
Bera, P.	95	Chen, D.	223
Bergadà, O.	291	Chica, A.	61
Bernal, C.	321	Choque, V.	141
Bernal, S.	131, 219, 309, 313	Cies, J. M.	131, 309, 313
Bescós, V.	41	Cifredo, G. A.	265
Bilbao, J.	63, 73		
Bimbela, F.	223		
Bitter, J. H.	3		
Blanco, G.	131, 219, 313		
Blanco, C.	283		

Cocina, D.	53	Duque, I.	199
Colón, G.	365	Durá, G.	227
Collins, S.	313	Durán Martín, D.	279
Concepción, P.	109	Echave, F. J.	297, 325
Conesa, J. C.	157, 311	Echave, J.	259
Cool, P.	117	Elizundia, U.	211
Cordero, T.	153, 155	Elola, A.	235
Corma, A.	83, 113, 237, 319, 347, 361	Ereña, J.	73
Coronado, J. M.	367, 369	Espartero, I.	241
Coronas, J.	115, 281	Esquivel, M. D.	65, 133, 307
Cortés Corberán, V.	343	Escuin, M.	273
Costa, L.	297	Falco, L.	299
Cota, I.	105	Fernández, A. B.	347
Cristiani, C.	359	Fernández, C. M.	255, 341
Cruz, S. A.	351	Fierro, J. L. G.	49, 55
Cuervo, M. R.	71	Fité, C.	75, 239
Cunill, F.	75, 239	Fitian, L.	219
Da Costa, J. F.	61	Franch, C.	83
De La Iglesia, O.	273	Fierro, J. L. G.	171, 175, 277, 373
De La Osa, A. R.	257	Gallo-Stampino, P.	359
De La Parra, E.	47	Galve, A.	115
De La Peña O'Shea, V. A.	89	Gálvez, P.	329
De Lucas, A.	243, 257	Gamarra, D.	311, 345
De Lucas Consuegra, A.	159, 167, 169	Gandía, L. M.	259
De Oliveira Jardim, E.	327	García, A.	231
De Pedro, Z. M.	217, 337	García, Francisco	243
De Rivas, B.	71, 199, 353	García, J.	181
Del Río, E.	131, 309, 313	García, L.	59, 223, 225
Delgado, J. A.	193	García, R.	323
Delgado, J. J.	131, 309	García, R. A.	231
Díaz, E.	69, 71, 147, 217, 235, 261	García, T.	113
Díaz, J. A.	121	García Sancho, C.	271, 285
Díaz, R.	369	García Vargas, J. M.	167
Díaz, Urbano	113	García-Bordejé, E.	57, 221
Díez, F. V.	209	García-Diéguez, M.	91, 93, 357
Divakar, D.	35	García-Peña, F.	257
Domine, M. E.	363	García-Rodríguez, S.	175
Domínguez, I.	237	Gatica, J. M.	265, 267
Domínguez, M. I.	287	Gayubo, A. G.	63, 73
Dongil, A. B.	177	Gil, S.	295
Dorado, F.	159, 167, 169, 241, 247	Gilarranz, M. A.	147, 261
Dotelli, G.	359	Gheorghiu, C. C.	103
Dufour, J.	317	Gimeno, M. P.	43, 45
		Gómez, G.	125, 355
		Gómez Sainero, L. M.	51, 337
		Gómez-Hortigüela L.	323

Gómez-Pimpollo , R.	247	Jiménez, R.	259
Gonçalves, M.	327	Jimenez Borja, C.	167, 247
González, O.	301	Jiménez, V.	121
González. M. D.	349	Jiménez-Jiménez, J.	109
González Carballo, J. M.	55	Jiménez-López, A.	109, 111, 207, 269, 271, 285
González De La Cruz, V. M.	129, 143	Jiménez-Sanchidrián, C.	65, 133, 197, 307
González, F.	283	Jordá, J. J.	319
González Velasco, J. R.	35, 211	Juan Juan, J.	37
González-Marcos, M. P.	199	Kapteijn, F.	145, 149
Gorgojo, P.	115	Keane, M. A.	5
Gracia, M. D.	183, 185, 187	Kiennemann, A.	233
Gracia, M. J.	183, 185, 187	Kreutzer, M. T.	145
Grande Casas, M.	53	Kwakernaak, C.	145
Guerrero Ruiz, A.	253, 293	Ladera, R.	55
Guerrero-Pérez, M. O.	97, 99	Lago, R. M.	277
Guil, J. M.	127	Laguna, O. H.	123, 297
Gutiérrez-Ortiz, J. I.	71, 199, 353	Larrubia, M. A.	91, 93, 357, 359
Gutiérrez-Ortiz, M. A.	211, 353	Latorre, N.	57, 221
Harti, S.	265, 267	Layrac, G.	105
Heras, F.	51	Lázaro, J.	21
Herguido, J.	125, 201, 203, 331	Leiva, S.	319
Herguido, Javier	41, 43, 45	León, M.	69
Hermoza, E.	125	Lezcano-González, I.	347
Hernández, S.	107	Li, K.	45
Hernández, W. Y.	289, 297, 299	Linares, M.	231
Hernández-Alonso, M. D.	367	Llopis, F. J.	303
Hernández-Soto, M. C.	363	Llorente, X.	239
Herradón, C.	375	Lobato, J.	305
Herrera, M. C.	91, 93, 357	Lobera, M. P.	41, 331
Herrera-Delgado, M. C.	359	Longoni, V.	359
Herrerías, S.	277	López, A.	125
Hidalgo, M. C.	365	López, T.	87
Hidalgo-Carrillo, J.	77	López Cámara, A.	95
Holgado, J. P.	109, 129, 143, 315	López Cudero, A.	85
Homs, N.	139, 141	López de Haro, M.	131, 309
Hornés, A.	95, 345	López-Fonseca, R.	35, 71, 199, 211, 353
Iborra, M.	75, 239	López Granados, M.	151, 279
Iglesias, J.	81	López, M. I.	65, 133, 307
Illán Gómez, M. J.	33, 37	López Medina, Ricardo	
Infantes-Molina, A.	111, 269, 285	López Muñoz, M. J.	173, 371, 375
Irusta, S.	273	López Nieto, J. M.	107, 109
Ivanova, S.	135, 233	López, R.	99
Ivars, F.	107	Losada, E.	183, 185, 187
Izquierdo, J. F.	75, 239	Lucena, R.	311
Jalón, F. A.	227, 339		
Jana, P.	89		

Luna, D.	79, 183, 187, 189, 191, 213, 215, 275	Montes, M.	259, 263, 297, 325
Luque, R.	185, 189, 191, 215, 275	Monzón, A.	57, 221, 335
Maicu, M.	365	Mora, M.	65, 133, 197, 307
Maireles Torres, P. J.	207, 271	Morales, G.	81
Maldonado-Hódar, F. J.	149, 195	Morales Torres, S.	149, 195
Mallada, R.	273	Moreno, I.	67
Manzano, B. R.	227, 339	Moreno, S.	287
Marín, P.	209	Moreno-Tost, R.	207, 271
Marinas, A.	77, 245	Mota, N.	49
Marinas, J. M.	77, 79, 183, 185, 187, 189, 191, 213, 215, 245, 275	Moulijn, J. A.	149, 367
Mariscal, R.	151, 279	Mul, G.	367
Maroño, M.	165, 229	Muñoz, M.	217
Maroto Valiente, A.	253	Muñoz, V.	253
Márquez-Álvarez, C.	53, 137	Navajas, A.	259
Martín Alonso, D.	151	Navarro, P.	263
Martín, M. J.	243	Navarro, R.	79
Martín De Vidales, M. J.	169	Navarro, R. M.	277
Martín Martínez, M.	51	Navarro Yerga, R. M.	49
Martínez, L. M.	287, 297, 351	Navascués, N.	273
Martínez, H.	107	Navío, J. A.	365
Martínez, S.	87	Nieto-Márquez, A.	119
Martínez, F.	377	Ocón, P.	175
Martínez Arias, A.	95, 163, 345	Odriozola, J. A.	123, 135, 233, 287, 289, 297, 325, 351
Martínez Ferre, A.	87	Ojeda, M.	55, 151
Martínez-Hansen, V.	57, 221	Oliva, M.	59, 223, 225
Martínez Huerta, M. V.	171	Olivera Fraile, R.	343
Martos, C.	317	Onida, Ba.	53
Marugán, J.	161	Ordóñez, S.	69, 71, 209, 235
Medina, F.	105, 291	Ortiz, B.	283
Medrano, J. A.	59, 225	Otero, J.	165
Melero, J. A.	81	Ovejero, G.	181
Menéndez, M.	41, 43, 45, 201, 203, 331	Pablos, C.	161
Mérida Robles, J.	207, 271	Palomares, A. E.	83
Mesa, M.	321	Palomino, M.	319, 361
Meynen, V.	117	Parres Esclapez, S.	33
Mohedano, A. F.	147, 261	Pascual, R.	375
Molina, R.	287	Pastor, D.	87
Molina, C. B.	39	Peluso, M. A.	299
Moliner, M.	303	Penkova, A.	233
Molyneux, D.	141	Peña, M. A.	171, 175, 373
Mondelli, C.	177	Perdigón-Melón, J. A.	127
		Perdigón, A.	283
		Pereda Ayo, B.	35
		Pereñiguez, R.	129, 143
		Pérez, Á.	255, 341

Pérez, H.	263	Rojas, Elizabeth	97
Pérez Alonso, F. J.	55, 373	Rojas, N.	243
Pérez Cadenas, A. F.	149, 195	Rojas, S.	55, 175
Pérez Cadenas, M.	103	Rojas, S.	373
Perez-Moreno, L.	201, 203	Román-Martínez, M. C.	103
Pérez-Pariente, J.	137, 323	Román, M. C.	37
Pesquera, C.	283	Romeo, E.	57, 221
Pieta, I. S.	91, 93, 357	Romeo, E.	335
Picasso, G.	125	Romero, A.	119, 257, 295, 333
Pina, M. A.	125	Romero, Amaya	121
Pinar, A. B.	137	Romero, A. A.	183, 185, 187, 189, 191, 215, 275
Pintado, J. M.	131, 219, 313	Romero, Arturo	47
Pizarro, A. H.	39	Romero, F. J.	297
Pizarro, P.	67, 329, 355	Romero-Salguero, F. J.	65, 133, 307
Pliego, G.	101	Romero-Sarria, F.	123, 135, 233, 289, 351
Portela, Raquel	369	Rosa, F.	49
Portilla, M. T.	303	Rosas, J. M.	155,
Pros, S.	75	Rosmaninho, M. G.	277
Quintanilla, A.	145	Royo, C.	57, 221
Ramírez, E.	105	Rubio, C.	281
Ramírez De La Piscina, P.	139, 141	Rubio Caballero, J. M.	207
Ramírez Martín, A.	27	Ruiz, A.	317
Ramos, M. J.	255, 341	Ruiz, E.	165, 229
Remiro, A.	63, 73	Ruiz, J.	59, 223, 225
Revilla, A.	173, 371	Ruiz, J. R.	65, 133, 197, 307
Rey, A.	205	Ruiz Martínez, J.	85, 249
Rey, F.	319	Sáez, C.	305
Riente, P.	249	Sabater, M. J.	237
Rincón, J.	377	Salagre, P.	251, 291, 349
Rodas, Y.	273	Salinas Martínez, C.	33, 103
Ródenas, T.	237	Sambeth, J. E.	299
Rodrigo, M. A.	305	Sampedro, C.	353
Rodríguez, A.	181	San José Alonso, D.	37
Rodríguez, A. M.	227	Sanabria, N.	287
Rodríguez, G.	193	Sánchez, J. M.	165, 229
Rodríguez Castellón, E.	109, 111, 269, 285	Sánchez, Benigno	369
Rodríguez, J. F.	255, 341	Sánchez, P.	159
Rodríguez, J. J.	39, 51, 101, 145, 147, 205, 217, 261, 337	Sánchez, Paula	121
Rodríguez Mirasol, J.	153, 155	Sánchez, P.	257
Rodríguez Ramos, I.	177, 253, 293	Sánchez, R.	81
Rodríguez Reinoso, F.	85, 87, 117, 249, 327	Sánchez, T.	349
Rodríguez, S.	189, 333	Sancho, E. D.	189
Roger, A. C.	233	Santamaría, J.	151, 273
		Santamaría González, J.	207, 271

Santos, A.	47, 333	Velty, Alexandra	113
Sanz, O.	135, 259, 297, 325	Verdugo, C.	189
Sanz, R.	67	Vernoux, P.	11
Sastre, E.	53	Vicente, F.	333
Sayas, S.	61	Vicente, G.	231
Schuurman, Y.	331	Vicente, I.	251
Sepúlveda, F.	339	Vicente, J.	63, 73
Sepúlveda Escribano, A.	85, 117, 249, 327	Vidal, H.	265, 267
Serrano, D.	89, 355	Vila, F.	151
Serrano, D. P.	67, 231, 329	Vila Ortiz, F. M.	279
Sierra, L.	321	Viso-León, M. C.	87
Siles, M. T.	213	Wu, Z.	45
Silvestre Albero, A.	117	Yermán, L.	139
Silvestre Albero, J.	87, 117, 327	Yeste, M. P.	219
Simón, E.	47	Yus, M.	249
Sloof, W. G.	145	Yustos, P.	47, 333
Soler, J.	43, 45, 201, 203	Zazo, J. A.	101
Solla Gullón, J.	85		
Soria Sánchez, M.	253		
Soriano, M. D.	109		
Stimming, U.	171		
Suárez, Silvia	369		
Sueiras, J. E.	291		
Sun Kou, M. R.	125		
Tejero, J.	75, 239		
Téllez, C.	41, 115, 281, 331		
Ternero, F.	315		
Terreros, P.	175		
Thomas, H.	299		
Tichit, D.	105		
Toledano, D.	119		
Trasobares, S.	131		
Tsiouvaras, N.	171		
Uguina, M. A.	193		
Urbano, F. J.	77, 197, 245		
Urrego, S.	321		
Valencia, S.	319, 361, 363		
Valera, Ana	335		
Valiente, A.	59		
Vallet, A.	181		
Valverde, J. L.	119, 121, 159, 167, 169, 241, 243, 247, 257, 295		
Van Grieken, R.	161		
Vayenas, C. G.	7		
Vega, A.	69		